

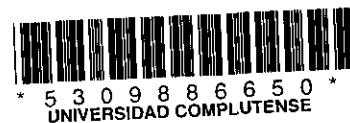
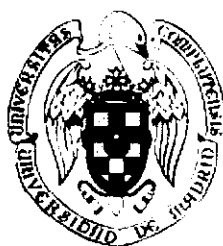
Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas

Termodinámica Estadística de Moléculas
Flexibles: Teoría y Simulación

Luis González MacDowell

Madrid, Marzo 2000

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas



618127761
124777031

*Termodinámica Estadística de Moléculas
Flexibles: Teoría y Simulación*

Memoria
que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta
Luis González MacDowell

Director:
Dr. Carlos Vega de las Heras
Dpto. Química-Física I

Madrid, Marzo 2000

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento al Carlos Vega, por la dirección de esta tesis y por su amistad.

Así mismo, quiero agradecer a la Universidad Complutense la concesión de una Beca Predoctoral y a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica por la ayuda económica para llevar a cabo esta tesis, dentro del marco del proyecto PB97-0329.

Índice General

1	Introducción	1
2	Conceptos Generales	13
2.1	Modelos de potencial	13
2.2	Reducción del número de grados de libertad	19
2.2.1	Coordenadas generalizadas para moléculas flexibles	20
2.2.2	Transformación de la integral de configuración	21
2.3	Una expresión general para la energía libre	25
2.4	La aproximación de Isómeros Rotacionales	28
2.5	Evaluación de la presión en sistemas de moléculas flexibles	33
3	Teorías de Perturbaciones	37
3.1	La teoría ‘clásica’ de perturbaciones	39
3.2	Un nuevo enfoque perturbativo: La teoría de Wertheim	42
3.2.1	Definiciones Preliminares	42
3.2.2	La reacción de asociación	44
3.2.3	La reacción de asociación en el límite de baja densidad	46
3.2.4	Relación entre el grado de asociación y la estructura del fluido	47
3.2.5	La ecuación de estado	51
3.2.6	Comparación con la teoría de asociación de Wertheim	53
3.3	Comparación entre la teoría clásica y la teoría de Wertheim	54
4	Simulación por el Método de Monte Carlo	57
4.1	El método de integración de Monte Carlo	59
4.2	El método de muestreo significativo de Metropolis, Rosembluth, Rosem- bluth, Teller y Teller	61
4.3	Muestreo eficiente de la distribución tentativa	64
4.3.1	Empleo de distribuciones tentativas simétricas	65
4.3.2	Empleo de distribuciones tentativas asimétricas: El método de sesgo configuracional	67
4.4	Aplicación del método de Metropolis a distintos colectivos	73

4.4.1	El caso del colectivo NVT	73
4.4.2	El caso del colectivo NPT	74
4.5	Técnicas de muestreo para moléculas flexibles	77
4.5.1	El método de reptación	77
4.5.2	El método de pivoteo	78
4.5.3	El método de sesgo configuracional	80
5	El Límite de Baja Densidad	89
5.1	Coefficientes del virial	90
5.1.1	Evaluación numérica de los coeficientes del virial	91
5.1.2	Coefficientes del virial de cuerpos convexos	93
5.1.3	Propuesta de una metodología empírica para la determinación de coeficientes del virial de moléculas flexibles	96
5.1.4	Modelos de potencial	103
5.1.5	Resultados para confórmeros de alcanos lineales	106
5.1.6	Resultados para confórmeros de alcanos ramificados	111
5.1.7	Resultados para alcanos lineales y ramificados	112
5.1.8	Resultados para otros modelos lineales	114
5.1.9	Resultados para coeficientes del virial de mezclas de alcanos de muy diferente tamaño	117
5.1.10	Coefficientes del virial en el límite de polimerización infinita	119
5.2	Coefficientes del virial y función de correlación	123
5.2.1	Resultados para un modelo lineal	126
5.2.2	Resultados para modelos flexibles	128
5.3	Resumen	129
6	Ecuación de estado para modelos repulsivos de alcanos	131
6.1	Extensión de la teoría de Wertheim a modelos realistas	133
6.1.1	Aplicación de la teoría de Wertheim a modelos de esferas duras tangentes	133
6.1.2	La Ecuación de Wertheim Modificada	134
6.1.3	Otras extensiones empíricas de la teoría de Wertheim	138
6.2	Resultados para modelos de alcanos con potencial de esfera dura	139
6.2.1	El modelo	139
6.2.2	Las simulaciones	140
6.2.3	Resultados para isómeros del hexano, heptano y octano	141
6.3	Resultados para modelos de alcanos con potencial tipo WCA	149
6.3.1	El modelo	149
6.3.2	Correspondencia entre un modelo de esferas duras y un modelo WCA	149
6.3.3	Resultados para alcanos lineales	152

6.3.4	Resultados para mezclas binarias de alcanos lineales	154
6.4	Variación de la ecuación de estado con la longitud de enlace	156
6.4.1	Discrepancia entre la Ecuación de Wertheim y la Ecuación de Wertheim Modificada	156
6.4.2	Resultados	157
6.5	Resumen	161
7	Equilibrio líquido-vapor de alcanos lineales y ramificados	163
7.1	Una teoría de campo medio para alcanos	165
7.1.1	Formulación de la teoría	166
7.1.2	Implementación de la teoría	173
7.1.3	Implicaciones de la teoría	174
7.2	Resultados para modelos de alcanos lineales y ramificados	177
7.2.1	Aplicación de la teoría al modelo PRF	178
7.2.2	Propuesta de un nuevo juego de parámetros	184
7.2.3	Estrategia de ajuste	184
7.2.4	Resultados para el modelo NJP	185
7.3	Resumen	199
8	El Punto Crítico en el Límite de Tamaño Infinito	201
8.1	Comportamiento crítico asintótico según la teoría MW+CM	203
8.1.1	Fracción de empaquetado crítica	204
8.1.2	Temperatura crítica	205
8.1.3	Presión Crítica	206
8.2	Comportamiento crítico asintótico según la teoría de Wertheim	207
8.2.1	El punto crítico según la ecuación del virial	207
8.2.2	Coeficientes del virial según la ecuación de Wertheim	209
8.2.3	Leyes de escala para las propiedades críticas	210
8.2.4	Predicción del punto Θ a partir de la teoría de Wertheim	212
8.3	Estudio de un modelo idealizado de polímero	214
8.3.1	El modelo	215
8.3.2	Implementación de la ecuación de Wertheim	216
8.3.3	Resultados	217
8.4	Estudio de la dependencia del punto Θ con el alcance del potencial	224
8.4.1	El modelo	225
8.4.2	Segundo coeficiente del virial monómero-monómero	226
8.4.3	Segundo coeficiente del virial monómero-dímero	226
8.4.4	Expresión analítica para el punto Θ	227
8.5	Resumen	229
9	Resumen y Conclusiones	233

A	Transformación de Coordenadas en Alcanos Ramificados	237
B	Simulación de Alcanos Ramificados	241
B.1	Cálculo de las coordenadas de los alcanos	241
B.2	Cálculo de la energía intramolecular	241
B.3	Cálculo de la energía intermolecular	242
C	Evaluación eficiente de los coeficientes del virial	243
D	Ecuación del virial para modelos de esfera dura	245
E	Cálculo de las Funciones de Correlación entre Centros de Interacción	249
F	Cálculo del punto crítico en la teoría MW+CM	253
G	Descripción del Fluido Lennard-Jones	255
G.1	La teoría de perturbaciones de Tang y Lu	255
G.2	Ajuste de los datos de la teoría de ecuaciones integrales RHNC	260

Capítulo 1

Introducción

En el año 1960, la teoría de Flory-Huggins (Flory, 1941; Huggins, 1941) era capaz de describir a grandes rasgos la mayor parte de la fenomenología conocida de las disoluciones poliméricas (Patterson, 1969). El tratamiento de Flory-Huggins es una sencilla teoría de red en la que las moléculas de polímero se caracterizan únicamente por su longitud y por un balance de energías de interacción entre el polímero y el disolvente. En este año, sin embargo, Freeman y Rowlinson (1960) observaron por vez primera la existencia de inmiscibilidad líquido-líquido en mezclas de hidrocarburos de muy distinto tamaño. Este fenómeno, caracterizado por una temperatura consoluta inferior y una miscibilidad que disminuye al aumentar la temperatura, no tiene cabida en el contexto de la teoría de Flory-Huggins, donde la separación de fases se explica como el resultado de un balance de energías de interacción desfavorables.

La interpretación teórica del fenómeno de la inmiscibilidad líquido-líquido en mezclas de hidrocarburos no vendría sino unos años después, cuando Patterson (ver por ejemplo Somcynsky, 1982) y más tarde Flory y colaboradores (Flory, Orwoll y Vrij, 1964a,b; Flory, 1964) extendieron al continuo la teoría de disoluciones en red de Prigogine. En comparación con la elegante teoría de Flory-Huggins, la nueva teoría, conocida con las siglas de FOV o FOVE, requería un buen número de parámetros con un sentido físico *muy poco claro, de entre los cuales, baste mencionar el “número de grados de libertad por nonúmero”*. Otra limitación importante de esta teoría es que era incapaz de predecir correctamente el límite de gas ideal, que como bien sabemos, es exacto a densidad nula. A pesar de estas importantes desventajas, la teoría alcanzó bastante popularidad, merced a su capacidad para predecir correctamente las propiedades de un buen número de alcanos puros y en disolución (Abe y Flory, 1965, 1966; Orwoll y Flory, 1967a,b). De hecho, durante las décadas de los años 60 y 70, esta teoría se empleó con bastante frecuencia para interpretar las medidas experimentales realizadas en el Departamento de Química Física de la Universidad Complutense, donde se ha realizado esta tesis (Peña y Benitez de Soto, 1965; Peña y Menduiña, 1974; Peña y Tardajos, 1978; Peña, Tardajos, Arenosa y Menduiña, 1979; Aicart, Tardajos y Peña, 1980). En cierta medida, no es

de extrañar que la teoría FOV diese buenos resultados para las propiedades de sistemas en fase líquida. Esencialmente, se trata de una rudimentaria teoría de perturbaciones, con un término de referencia altamente simplificado y una contribución perturbativa de campo medio.

Apenas tres años después de que Flory propusiese su ecuación de estado para hidrocarburos en fase condensada, Barker y Henderson (1967) abordan de un modo más riguroso y fundamental un sistema mucho más sencillo, al formular la primera descripción satisfactoria de la termodinámica de un fluido monoatómico, mediante la teoría termodinámica de perturbaciones (McQuarrie, 1976; Hansen y McDonald, 1986). Así pues, paralelamente a la popularización de la teoría FOV en el campo de los polímeros, se va desarrollando de manera rigurosa pero más lenta, una teoría fundamental del estado líquido.

A lo largo de las dos siguientes décadas, la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson, así como el tratamiento alternativo de Weeks, Chandler y Andersen (1971), se extendería con éxito a fluidos formados por moléculas lineales y no lineales rígidas, cabiendo destacar los enfoques realizados en términos de fluidos con centros de interacción de simetría esférica (Abascal, Lombardero y Lago, 1981; Enciso y Lombardero, 1981) o de Kihara (Boublik, 1987; Vega, 1991).

Sin embargo, el avance de las teorías de perturbaciones a sistemas cada vez más complejos se vería detenido al abordar el problema de los sistemas formados por moléculas flexibles. Con respecto a sistemas más sencillos, como el N_2 , SO_2 o el C_3H_8 , abordados con éxito por las teorías de perturbaciones ordinarias, las moléculas flexibles presentan una dificultad adicional, ya que no se pueden representar mediante una única forma geométrica bien definida. Al contrario, presentan grados internos de libertad que experimentan fuertes variaciones, lo que provoca que la molécula tome múltiples disposiciones de su configuración interna. De hecho, las distintas configuraciones internas de esta clase de moléculas tienen energías del orden de la energía térmica a temperatura ambiente, con lo que su estructura intramolecular puede sufrir cambios significativos al variar la temperatura y en menor medida, la densidad.

Considerando esta dificultad, no es de extrañar que los primeros esfuerzos en el estudio de las moléculas flexibles desde el campo de la teoría de líquidos se centrasen en modelos altamente idealizados, formados por esferas duras unidas tangencialmente entre sí.

En el año 1987, Wertheim, que había estado estudiando sistemas de esferas duras con potenciales asociativos (Wertheim, 1984a,b, 1986a,b), aplica su teoría al caso límite de asociación completa y obtiene la primera ecuación satisfactoria para la descripción de un fluido de moléculas flexibles polidispersas. Simultáneamente, Chapman, Jackson y Gubbins (1988) reformulan la teoría de Wertheim, dándole una forma asombrosamente general que permite estudiar de igual modo la termodinámica de un sistema asociativo que la de un fluido formado por cadenas. Además, Chapman *et al.* (1988) muestran que la ecuación formulada por Wertheim para fluidos polidispersos es igualmente válida

para el caso de fluidos monodispersos. La relevancia de estos resultados es apreciada inmediatamente y un gran número de grupos dirigen sus esfuerzos hacia este área. Por un lado, Archer y Jackson (1991) y Amos y Jackson (1992) generalizan los resultados de la teoría de Wertheim para sistemas formados por esferas duras de diversos diámetros, dando lugar a lo que se conoce actualmente como la teoría BHS, del inglés, "Bonded Hard Sphere". Utilizando la ecuación resultante como término de referencia y añadiendo un término de campo medio, Jackson y Sears (1994) reproducen cualitativamente el diagrama de fases de diversos sistemas de gran complejidad, como disoluciones de moléculas anfifílicas en agua.

Por otro lado, Chapman, Gubbins, Jackson y Radosz (1989); Chapman (1990); Chapman, Gubbins, Jackson y Radosz (1990) aplican por primera vez los resultados de la teoría de Wertheim a dímeros formados por monómeros de tipo Lennard-Jones, obteniendo resultados muy satisfactorios. El inconveniente de este tratamiento, la pérdida del carácter analítico de las expresiones resultantes, se ve compensado por la inclusión de las fuerzas atractivas en el sistema, lo que hace innecesaria la adición de la contribución perturbativa de campo medio. De este modo, la teoría de Wertheim se presenta como el primer tratamiento capaz de rivalizar con la teoría clásica de perturbaciones, en la que la energía libre se divide en un término asociado a las interacciones repulsivas y en otro término asociado a las contribuciones atractivas. Al contrario, el enfoque de Wertheim sugiere la división de la energía libre en un término relacionado con las interacciones de los monómeros sin enlazar, al que hay que añadirles, como una perturbación, el efecto de las interacciones asociativas responsables de la formación de enlaces. De este modo, ha sido posible describir cadenas formadas por centros de interacción de tipo Lennard-Jones (Ghonasgi y Chapman, 1994; Johnson, Muller y Gubbins, 1994; Banaszak, Chiew, O'Lenick y Radosz, 1994; Escobedo y de Pablo, 1996; Blas y Vega, 1997) o pozo cuadrado (Banaszak, Chiew y Radosz, 1993; Gil-Villegas, Galindo, Whitehead, Mills, Jackson y Burgess, 1997).

Desde un punto de vista práctico, la teoría de Wertheim tiene la gran ventaja de ser relativamente sencilla de implementar, hasta el punto de que se está abriendo camino en la comunidad ingenieril (Chen, Banaszak y Radosz, 1998; Blas y Vega, 1998a,b; Galindo, Whitehead, Jackson y Burgess, 1997; Galindo, Gil-Villegas, Whitehead, Jackson y Burgess, 1998), donde es más conocida con el acrónimo SAFT, del inglés "Self Associating Fluid Theory".¹ En este sentido, y considerando su rápida aceptación y difusión, tanto en el campo ingenieril como en el de la teoría de líquidos, nos atrevemos a conjeturar que, en el futuro, la teoría de Wertheim representará a la termodinámica de moléculas flexibles lo que la ecuación de Van der Waals a la termodinámica de fluidos sencillos: un tratamiento bien fundamentado que explica los rasgos esenciales de manera sencilla.

¹El nombre que Wertheim le dio a su teoría de asociación, TPT1, del inglés "Thermodynamic Perturbation Theory, 1st Order", es desafortunado, ya que no la distingue de la Teoría de Perturbaciones Clásica, empleada en Termodinámica Estadística desde hace más de 30 años.

Pero es precisamente este caracter altamente idealizado de la teoría de Wertheim, desarrollada para modelos flexibles de esferas tangentes, lo que la hace insatisfactoria desde un punto de vista químico. En la práctica, las moléculas flexibles tienen enlaces químicos en los que los átomos solapan entre sí, se establecen ángulos de enlace bien definidos y la flexibilidad es el resultado de la variación de los grados internos de libertad, sujetos al efecto de un potencial torsional. Aunque en principio la teoría de Wertheim se puede extender de modo sistemático para considerar ángulos de enlace bien definidos (Phan, Kierlik, Rosinberg, Yu y Stell, 1993), o incluso el efecto de un potencial torsional, en la práctica estas extensiones resultan meramente formales, ya que requieren el conocimiento de funciones de correlación de tres y cuatro cuerpos, respectivamente, de las que en la actualidad se sabe muy poco. Sin embargo, el principal problema que presenta la teoría de Wertheim es la dificultad de aplicarla de modo riguroso a sistemas en los que se produce un solapamiento significativo de la parte repulsiva de los centros de interacción, y a pesar de ciertos esfuerzos realizados en esta dirección (Zhou y Stell, 1992), los resultados son, de momento, infructuosos. En este sentido, todas las aplicaciones de la teoría de Wertheim a modelos más realistas son de caracter empírico, y están basadas en la idea de determinar de un modo u otro un número efectivo de esferas tangentes que permita describir el sistema bajo estudio mediante la correspondiente ecuación de Wertheim para esferas tangentes (Boublik, Vega y Diaz-Peña, 1990; Walsh y Gubbins, 1990; Amos y Jackson, 1992; Phan, Kierlik y Rosinberg, 1994; Zhou, Hall y Stell, 1995a).

Naturalmente, la teoría de Wertheim no es la única teoría con la que se ha abordado el problema de la termodinámica de moléculas flexibles. Otro tratamiento relativamente popular ha sido la llamada teoría generalizada de Flory (Dickman y Hall, 1986; Honnell y Hall, 1989). En esta teoría, se relaciona el potencial químico de un sistema de moléculas flexibles con la probabilidad de inserción de una de estas moléculas en el seno del fluido. Se trata esencialmente de la conocida relación de inserción de Widom (1963). El aspecto original de la teoría es una aproximación *ad hoc* para la probabilidad de inserción en términos de la probabilidad de inserción de un dímero o un monómero en el seno de un fluido de dímeros o monómeros, respectivamente. Los inconvenientes de este tratamiento en relación a la teoría de Wertheim es que precisa de ciertos parámetros de volumen excluido que sólo se pueden calcular numéricamente y que su extensión a modelos con potenciales atractivos presenta mayores dificultades (Yethiraj y Hall, 1991). Es posiblemente por estos motivos por los que esta teoría ha alcanzado menor popularidad que la teoría de Wertheim.

Otra ruta importante en la búsqueda de una ecuación de estado para moléculas flexibles está basada en la teoría de ecuaciones integrales. La ventaja de este tratamiento en relación con enfoques como el de la teoría generalizada de Flory es que, además de proporcionar una ecuación de estado, permite describir la estructura del fluido en términos de las funciones de distribución radial. El problema de este tratamiento, por el contrario, es que para caracterizar una molécula con n centros de interacción hay que

considerar del orden de n^2 funciones de correlación, lo que, en la práctica está fuera de nuestro alcance salvo para moléculas muy sencilla o sistemas con simetría especial. Por este motivo, es necesario aplicar aproximaciones drásticas.

Sin duda alguna, la propuesta más popular para obviar este problema es la teoría PRISM (Polymer Reference Interaction Site Model) de Curro y Schweizer (1987). En cierta medida, esta teoría es una extensión directa de la teoría RISM de Chandler y Andersen (1972) para el caso especial en el que todos los centros de interacción se consideran equivalentes. De este modo, el problema de un número del orden de n^2 funciones de correlación se reduce al de una sola función de correlación promedio, que viene dada en términos del factor de estructura intramolecular. A pesar de la importante aproximación que conlleva este tratamiento, la ecuación PRISM proporciona resultados sorprendentemente buenos para el factor de estructura intermolecular (Schweizer y Curro, 1997), aunque desgraciadamente, resulta deficiente para valores pequeños del vector de onda, \mathbf{k} . Esta deficiencia es crucial a la hora de determinar la ecuación de estado, ya que la compresibilidad isoterma está directamente relacionada con el factor de estructura a $\mathbf{k} = 0$ (Hansen y McDonald, 1986; McQuarrie, 1976). Consecuentemente, a nuestro entender esta teoría no es adecuada para describir la ecuación de estado (ver por ejemplo Yethiraj, Curro, Schweizer y McCoy, 1993; Yethiraj, 1995). Por el contrario, los datos estructurales que proporciona sí pueden ser muy útiles en el contexto de una teoría de perturbaciones clásica, donde la contribución perturbativa se evalúa a partir de la estructura del fluido de referencia (Dodd y Theodorou, 1994). Otro inconveniente de la teoría PRISM es que no proporciona ninguna información sobre la estructura intramolecular, que en el caso de moléculas flexibles puede sufrir importantes transformaciones en función del estado termodinámico. Por este motivo, el factor de estructura se debe determinar por simulación o mediante costosos procedimientos en los que se fuerza la autoconsistencia entre la estructura intra e intermolecular (Yethiraj y Schweizer, 1992; Melenkevitz, Curro y Schweizer, 1993; Khalatur y Kholkhlov, 1998).

En este sentido, la generalización a moléculas flexibles de las ecuaciones integrales Kirkwood y Born-Green-Yvon, que fueran abandonadas como método para el estudio de fluidos sencillos en favor de la ecuación Ornstein-Zernike (Hansen y McDonald, 1986), supone una ruta muy prometedora, ya que permite incorporar la autoconsistencia entre la estructura intra e intermolecular de modo natural (Gan y Eu, 1995; Attard, 1995; Taylor y Lipson, 1998; Gan y Eu, 1996).

Otra ruta muy diferente en busca de la estructura intermolecular la proporciona la propia teoría de Wertheim, que además de proporcionar la ecuación de estado, lleva implícita una ecuación integral para la estructura. Kierlik y Rosinberg (1993) y Phan *et al.* (1993) han reformulado la teoría de Wertheim en términos del formalismo de funcionales de la densidad y han determinado la función de correlación promedio por derivación funcional. Aunque los resultados son relativamente buenos, este enfoque tiene el inconveniente, al igual que todas las teorías de ecuaciones integrales mencionadas hasta el momento, de que las soluciones se obtienen como resultado de complicados cálculos

numéricos.

En este sentido, cabe mencionar el interesante enfoque presentado por Chiew. Este autor ha propuesto una ecuación integral tipo Ornstein-Zernike en la que se considera explícitamente el potencial de asociación de los monómeros que constituyen el polímero. Empleando la aproximación de cierre de Percus-Yevick, los autores llegan a una expresión analítica para la transformada de Laplace de la función de distribución radial promedio. Recientemente, Tang y Lu (1996) han conseguido invertir esta transformada de Laplace, alcanzando una expresión analítica para la función de distribución radial en el espacio real. Adicionalmente, la teoría presentada por Chiew resulta en una expresión relativamente sencilla y analítica para la ecuación de estado de modelos de esferas duras tangentes. Esta ecuación de estado está siendo empleada por el grupo de Prausnitz para estudiar diversas propiedades de las disoluciones poliméricas.

Al igual que en todas las disciplinas de la teoría de líquidos, el papel de las simulaciones moleculares en el campo de la termodinámica estadística de moléculas flexibles ha sido de enorme importancia (Allen y Tildesley, 1987; Frenkel y Smit, 1996). El motivo es que las simulaciones permiten estudiar el efecto de las características moleculares sobre las propiedades termodinámicas con una facilidad impensable en otras técnicas experimentales. Así pues, mientras que las técnicas experimentales convencionales están limitadas al estudio de sustancias que existen en la naturaleza, las técnicas de simulación tienen la virtud de permitir el estudio de modelos idealizados, en los que las características moleculares cuyo efecto se quiere conocer se pueden ir variando a nuestro antojo. De este modo, podemos considerar que es precisamente la posibilidad de simular sistemas que *no existen* en la naturaleza una de las mayores virtudes de las técnicas de simulación. Por el contrario, es difícilmente imaginable que las simulaciones puedan sustituir jamás la utilidad de los métodos experimentales para hacer mediciones cuantitativas de las propiedades de sustancias naturales. A nuestro juicio, el interés científico —que no tecnológico— de un experimento, ya sea real o de simulación, es el de extraer ciertas conclusiones generales que *trasciendan* el valor preciso que toma tal o cual propiedad. En este contexto, el carácter “real” o “virtual” del sistema estudiado es un asunto completamente irrelevante.

Un ejemplo ilustrativo de la utilidad que representa simular un sistema de carácter hipotético, lo da precisamente la teoría clásica de perturbaciones. En esta teoría, las propiedades termodinámicas de un sistema real se expresan en términos de las propiedades de un sistema de referencia hipotético, al que se le añade, posteriormente, el efecto de la perturbación. En esta clase de teorías, es necesario conocer, en primer lugar, las propiedades del sistema de referencia. Estas propiedades, sin embargo, no se pueden medir mediante experimentos convencionales, precisamente por su carácter virtual o hipotético. No obstante, se pueden estudiar sin dificultad mediante técnicas de simulación. Como ejemplo, podemos citar las simulaciones de Dickman y Hall (1988), que permitieron mostrar el buen acuerdo de la teoría de Wertheim para cadenas de esferas duras tangentes; las simulaciones de Gao y Weiner (1989), que permitieron comprobar

el buen acuerdo de la ecuación generalizada de Flory para esta misma clase de sistemas; las simulaciones de Yethiraj (1995), donde se estudia la ecuación de estado de modelos repulsivos de alcanos y se compara con resultados de las teorías PRISM y GFD; y las simulaciones de Dinámica Molecular de Paz Padilla, que sirvieron para comprobar las predicciones de la ecuación de estado para alcanos repulsivos que empleamos en esta tesis (Padilla y Vega, 1995; Vega, MacDowell y Padilla, 1996).

Otro campo donde las simulaciones han jugado un papel relevante es en el estudio de las propiedades conformacionales de moléculas flexibles, que ha permitido determinar el efecto contrapuesto que juegan las fuerzas repulsivas y atractivas en dicho equilibrio (Almarza, Enciso, Alonso, Bermejo y Álvarez, 1990; Almarza, 1992). Así pues, sabemos ahora que las fuerzas intermoleculares de carácter repulsivo tienden a favorecer la aparición de confórmeros de tipo gauche, mientras que las fuerzas atractivas tienden a favorecer, por el contrario, a los confórmeros de tipo trans.

En el contexto de las teorías de perturbaciones, el estudio por simulación de las propiedades conformacionales ha permitido mostrar que, al menos para moléculas pequeñas, los modelos repulsivos pueden representar sistemas de referencia adecuados, tanto para la termodinámica como para la estructura intermolecular, a pesar de presentar cambios intramoleculares significativos (Toxvaerd, 1997; Tillman, Rottach, McCoy, Plimpton y Curro, 1997; Almarza *et al.*, 1990).

Pero la simulación no solo proporciona resultados de interés al nivel de la investigación básica, sino que puede ser útil en ciertas circunstancias especiales en las que los sistemas que se desea estudiar no son accesibles en condiciones de laboratorio. Uno de los ejemplos más notables en este sentido son las simulaciones de Smit, Karaborni y Siepmann (1995), que permitieron determinar las propiedades críticas de modelos de alcanos de peso molecular elevado. Las propiedades críticas de estas sustancias resultan de gran interés tecnológico, ya que se utilizan como variables en numerosas correlaciones empíricas (Reid, Prausnitz y Poling, 1987). Sin embargo, en condiciones normales, los alcanos de tamaño superior al decano se descomponen antes de alcanzar el punto crítico, con lo que no es posible determinar este estado termodinámico mediante métodos experimentales convencionales. En un experimento de simulación, por el contrario, es posible simular un modelo de alcano realista y evitar la descomposición térmica estableciendo ligaduras apropiadas en los ángulos y distancias de enlace. Procediendo de este modo, Smit *et al.* (1995) consiguieron estimar las propiedades críticas que les corresponderían a los alcanos si no se descompusiesen.

En otro orden de cosas, las simulaciones de Smit *et al.* (1995) muestran también de modo elocuente el notable progreso que han experimentado los métodos de simulación en la última década. En particular, el desarrollo de la técnica de "configurational bias Monte Carlo" o Monte Carlo con sesgo configuracional (Siepmann, 1990; de Pablo, Laso y Suter, 1992; Frenkel, Mooij y Smit, 1991) ha supuesto una revolución en la simulación de moléculas flexibles, que anteriormente, y salvo en contadas ocasiones (Almarza *et al.*, 1990; Almarza, Enciso, y Bermejo, 1992), estaba restringida al método de simulación de

Dinámica Molecular con ligaduras (Ryckaert y Bellemans, 1978). La aparición de esta técnica ha propiciado la posibilidad de extender el método de simulación en el colectivo de Gibbs (Panagiotopoulos, 1987), que permite determinar el equilibrio líquido-vapor de modelos moleculares, al interesante mundo de las moléculas flexibles, lo que ha dado lugar a un sinnúmero de estudios de simulación sobre este tema (Escobedo y de Pablo, 1996; Vlucht, Krishna y Smit, 1999; Macedonia y Maginn, 1999; Martin y Siepmann, 1999).

Con esta introducción confiamos haber dado una idea del gran interés científico que ha suscitado el estudio de las propiedades termodinámicas de moléculas flexibles a lo largo del tiempo. Para mostrarlo, baste considerar los dos premios Nobel que hemos mencionado en las páginas precedentes. Así mismo, esperamos haber dado una idea de que buena parte de los avances más significativos en este campo han sido realizados precisamente en la última década, superando tanto cuantitativa como conceptualmente esfuerzos anteriores.

Antecedentes, Objetivos y Organización de la Memoria

Antecedentes

El punto de partida de esta tesis son los trabajos iniciados por el Carlos Vega con el propósito de aplicar las ideas de la teoría de Wertheim para el estudio de la ecuación de estado de modelos realistas de alcanos. Inspirado en trabajos anteriores en colaboración con Thomas Boublik (Boublik, 1989; Boublik *et al.*, 1990), Carlos Vega propuso una ecuación de estado con la que se consiguió describir con precisión el comportamiento de modelos repulsivos de alcanos realistas como el n-hexano, n-heptano y n-octano. Esta ecuación toma prestada la forma funcional que predice la teoría de Wertheim para cadenas de esferas duras tangentes, modificada de tal modo que prediga el valor exacto del segundo coeficiente del virial del alcano bajo estudio.

Objetivos

En esta tesis consideramos la posibilidad de aplicar esta ecuación con el fin de describir el sistema de referencia de modelos realistas de alcanos dentro del contexto de una teoría de perturbaciones. Así pues, estudiaremos, en primer lugar, la ecuación de estado de modelos repulsivos de n-alcanos largos y de alcanos ramificados. A continuación, propondremos una aproximación de campo medio para la contribución perturbativa y aplicaremos la ecuación de estado resultante a la descripción de los rasgos más significativos del equilibrio líquido-vapor de sistemas puros y mezclas binarias de alcanos lineales y ramificados.

Organización

En los tres siguientes capítulos resumimos los resultados teóricos fundamentales sobre los que se sustentan los capítulos posteriores. Aunque no presentamos aquí ningún resultado particularmente novedoso, nos hemos esforzado al menos en exponerlos de un modo original.

Capítulo 2

En el primer apartado del capítulo 2 describimos de modo genérico el modelo molecular que aplicaremos a lo largo de casi toda la memoria. En el resto de este capítulo consideramos la expresión para la integral de configuración y la forma general de la energía libre que emplearemos para determinar la ecuación de estado. A continuación introduciremos la aproximación de isómeros rotacionales, fundamental en esta tesis, y mostraremos las consecuencias que tiene sobre la forma de la integral de configuración. Finalizamos el capítulo con un breve resumen sobre la ruta del virial para el cálculo de la presión en sistemas de moléculas flexibles, que no es una extensión trivial del resultado para fluidos monoatómicos.

Capítulo 3

En el capítulo 3 presentamos las dos herramientas fundamentales que emplearemos a lo largo de la memoria para evaluar la energía libre residual de nuestros modelos de moléculas flexibles. En el primer apartado consideramos la teoría de perturbaciones clásica. En el segundo apartado presentamos el resultado fundamental de la teoría de asociación de Wertheim para moléculas flexibles, que deducimos siguiendo el formalismo de Zhou y Stell (1992). Finalizamos el capítulo con un apartado en el que consideramos las diferencias entre estas dos teorías, así como su carácter complementario.

Capítulo 4

En este capítulo hemos hecho un esfuerzo en presentar una exposición del método de simulación de Monte Carlo del modo más general posible. Así pues, presentamos una visión generalizada del método de muestreo significativo de Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller y Teller (1953). De este modo, las diversas técnicas que consideramos posteriormente, el método de reptación, el método de pivoteo, el método de sesgo configuracional e incluso el empleo de distintos colectivos, se muestran como casos particulares de la expresión general. En la medida de lo posible, nos hemos esforzado en realizar un tratamiento analítico formal, con el fin de presentar una alternativa al tratamiento más habitual, en el que el método de Monte Carlo se presenta como un algoritmo cuya corrección se demuestra *a posteriori*. Particularmente, hemos puesto mucho cuidado en formalizar el método de sesgo configuracional y mostrar su aplicabilidad a sistemas de

alcanos ramificados. En el pasado, el enfoque poco formal con el que se ha abordado este método ha propiciado que su extensión a sistemas de alcanos ramificados se realizase erróneamente.

Capítulo 5

En el capítulo 5 estudiamos el segundo coeficiente del virial de sistemas de moléculas flexibles. Presentamos una metodología empírica para estimarlos y comparamos nuestras estimaciones con resultados numéricos exactos. Así mismo, estudiamos el comportamiento asintótico de los coeficientes del virial en el límite de tamaños infinitos.

Capítulo 6

En el capítulo 6 introducimos la ecuación de Wertheim modificada, que permite describir con precisión la ecuación de estado de modelos de alcanos con interacciones repulsivas. La única información necesaria en esta ecuación es el parámetro de no-esfericidad, que se puede determinar mediante los métodos desarrollados en el capítulo 5. Las predicciones de la ecuación de Wertheim modificada para alcanos lineales y ramificados las comparamos con datos de simulación de Dinámica Molecular y con nuestros propios datos de simulación de Monte Carlo en el colectivo NpT.

Capítulo 7

Utilizando los métodos desarrollados en los dos capítulos anteriores para determinar la ecuación de estado de modelos repulsivos, e introduciendo un término perturbativo de campo medio, exploramos el equilibrio líquido-vapor y las propiedades críticas de alcanos lineales y ramificados.

Capítulo 8

En el capítulo 8 exploramos el comportamiento crítico de modelos de polímeros en el límite de tamaño infinito. Con este fin, consideramos la ecuación de Wertheim aplicada a un modelo idealizado de polímero, así como nuestra propia teoría de campo medio.

Capítulo 9

En este capítulo resumimos el trabajo realizado en los capítulos anteriores y exponemos nuestras conclusiones, centrándonos particularmente en aquellas conclusiones con mayor interés físico.

Apéndices

Nuestra filosofía al escribir la memoria ha sido la de centrarnos en los aspectos físicos más relevantes, por lo que las demostraciones más largas y las consideraciones técnicas las hemos dejado para los apéndices. De entre éstos, cabe destacar el apéndice A, donde se considera la extensión de la aproximación de ligaduras flexibles a modelos de alcanos ramificados; el apéndice C, donde se presenta un eficiente algoritmo para la determinación de coeficientes del virial; y el apéndice B donde consideramos las técnicas originales desarrolladas para simular alcanos de geometría arbitraria, tanto lineales como ramificados.

Capítulo 2

Conceptos Generales en la Termodinámica Estadística de Moléculas Flexibles

En este capítulo presentamos algunas de las nociones fundamentales de la Termodinámica Estadística aplicada a sistemas de moléculas flexibles. Veremos que con frecuencia no se pueden aplicar las fórmulas bien conocidas de la Termodinámica Estadística de fluidos sencillos directamente, sino que hay que tener en cuenta ciertas particularidades propias de las moléculas de mayor complejidad.

2.1 Modelos de potencial

La hipótesis fundamental de la Termodinámica Estadística consiste en suponer que las propiedades observables de un sistema macrocópico se pueden predecir a partir del comportamiento de los átomos y moléculas que lo componen. De acuerdo a las leyes de la mecánica clásica, ámbito al que nos ceñiremos a lo largo de toda esta tesis, dicho comportamiento viene determinado fundamentalmente por un potencial de interacción que depende de la disposición de los átomos en el sistema. Así pues, el primer requisito antes de lanzarnos a la predicción y justificación de las características de los colectivos de moléculas flexibles en términos de las propiedades de éstas es un modelo que describa la naturaleza de sus interacciones. A la hora de abordar el problema de los sistemas moderadamente complejos que vamos a considerar en esta tesis, la descripción del potencial no puede ser, sin embargo, más que cualitativa, por dos motivos diferentes. El primero es que la mecánica cuántica no está en disposición de producir potenciales cuantitativos para esta clase de moléculas. La segunda es que, aunque estuviese en tal disposición, sería entonces la Termodinámica Estadística la que se vería incapaz de lidiar con la complejidad de los potenciales que resultarían. Nos resignamos, por tanto,

a una descripción muy simplificada de las interacciones moleculares, que reproduce al menos cualitativamente las características *químicas* esenciales que cabe atribuir a esta clase de sistemas: La conectividad de los monómeros que componen la molécula; ciertas características estructurales bien definidas, como una longitud y ángulo de enlace; un potencial torsional, responsable principal de la flexibilidad molecular y, finalmente, unas interacciones no-locales entre monómeros de la misma o de otra molécula.

Un modelo atomístico para hidrocarburos

Si bien los métodos que se desarrollan en esta tesis son lo suficientemente generales como para poder aplicarse a diversos tipos de moléculas, nos hemos centrado aquí en la descripción de modelos de *alcanos*—tanto lineales como ramificados—por formar éstos la serie homóloga más sencilla de entre las que responde a las características descritas en el parrafo anterior.

En el marco de nuestro modelo relativamente simplificado, suponemos que cada uno de los grupos que constituyen el alcano— CH_3 , CH_2 , CH y C —se puede describir mediante un sólo *átomo efectivo*. Aunque evidentemente ésto supone una importante simplificación de la estructura atómica, se puede considerar esta clase de modelos dentro de la familia de modelos atomísticos, caracterizados por un nivel de detalle que llega a una escala de longitud del orden de $\sim 1\text{\AA}$. En la actualidad existe cierto consenso en que los modelos de átomo efectivo,¹ introducidos por vez primera por Ryckaert y Bellemans (1978), son capaces de predecir semi-cuantitativamente las propiedades termodinámicas de alcanos en fase líquida (Jorgensen, Madura y Swenson, 1984; López Rodríguez, Vega, Freire y Lago, 1993; Poncela, Rubio y Freire, 1997; Siepmann, Karaborni y Smit, 1993; Nath, Escobedo y de Pablo, 1998; Errington y Panagiotopoulos, 1999; López Rodríguez, Vega y Freire, 1999), aunque no así sus propiedades en fase sólida (Ryckaert, McDonald y Klein, 1989; Ryckaert, Klein y McDonald, 1994). Queda claro, por tanto, que dentro del marco de la aproximación del átomo efectivo, la característica más importante de nuestro modelo es el número total de núcleos de Carbono, n , descritos cada uno por el correspondiente átomo efectivo.

En cuanto a la energía potencial de nuestro sistema, suponemos que se puede dividir en un término *intramolecular* y en otro *intermolecular* de tal modo que podemos escribir la energía potencial como:

$$U = U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} \quad (2.1)$$

Esta división, que permite atribuirle a cada molécula una energía que le es propia constituye, naturalmente, una aproximación: suponemos modelos de potencial no polarizables, en los que las interacciones entre las moléculas son independientes del entorno químico.

¹Conocidos en habla inglesa con el nombre de "United Atom Models".

Energía intramolecular

La energía intramolecular se divide, de un modo un tanto arbitrario, en una contribución que denominaremos *local* y otra —también conocida como “de largo alcance” o de “volumen excluido”— que denominaremos *no-local*.

$$\mathcal{U}_{\text{intra}} = \mathcal{U}_{\text{local}} + \mathcal{U}_{\text{no-local}} \quad (2.2)$$

Interacciones locales Las interacciones locales determinan la estructura de la molécula a escala atómica, confiriéndole su particular identidad química. Se trata de interacciones caracterizadas por una alta energía y que afectan a grupos de átomos cuyas posiciones relativas están fuertemente correlacionadas entre sí. En nuestro modelo de alcano, las interacciones locales determinan la distancia de enlace, el ángulo de enlace y la torsión de un átomo en torno al eje formado por los dos átomos que le preceden. Así pues, la energía local de una molécula se puede escribir como una suma sobre el conjunto de interacciones que caracterizan cada uno de los enlaces, ángulos de enlace y ángulos torsionales:

$$U_{\text{local}} = \sum^{\iota} u_{\text{ten}} + \sum^{\kappa} u_{\text{flex}} + \sum^{\varsigma} u_{\text{tor}} \quad (2.3)$$

A continuación pasamos a describir cada uno de los términos de la ecuación anterior (ver también la figura 2.1):

- u_{ten} es un potencial de enlace, que garantiza la conectividad entre los monómeros adyacentes de una misma molécula y al que le atribuimos la sencilla forma de un oscilador armónico:

$$u_{\text{ten}}(\ell) = \frac{1}{2} k_{\ell} (\ell - \ell_0)^2 \quad (2.4)$$

donde k_{ℓ} es, naturalmente, la constante de fuerza, ℓ es la distancia instantánea entre los dos átomos sobre los que actúa el potencial y ℓ_0 es la distancia de equilibrio. Para garantizar la conectividad de la molécula, es indispensable asociar un potencial de esta clase a cada uno de los pares de átomos adyacentes, que son en total $\iota = n - 1$.

- u_{flex} es un potencial de flexión que restringe los valores posibles del ángulo de enlace formado por tríos de átomos contiguos. De nuevo, consideramos un potencial armónico, que en cualquier caso debería reproducir la forma exacta de un potencial más riguroso en el límite en el que las fluctuaciones sobre el valor de equilibrio son nulas:

$$u_{\text{flex}}(\theta) = \frac{1}{2} k_f (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.5)$$

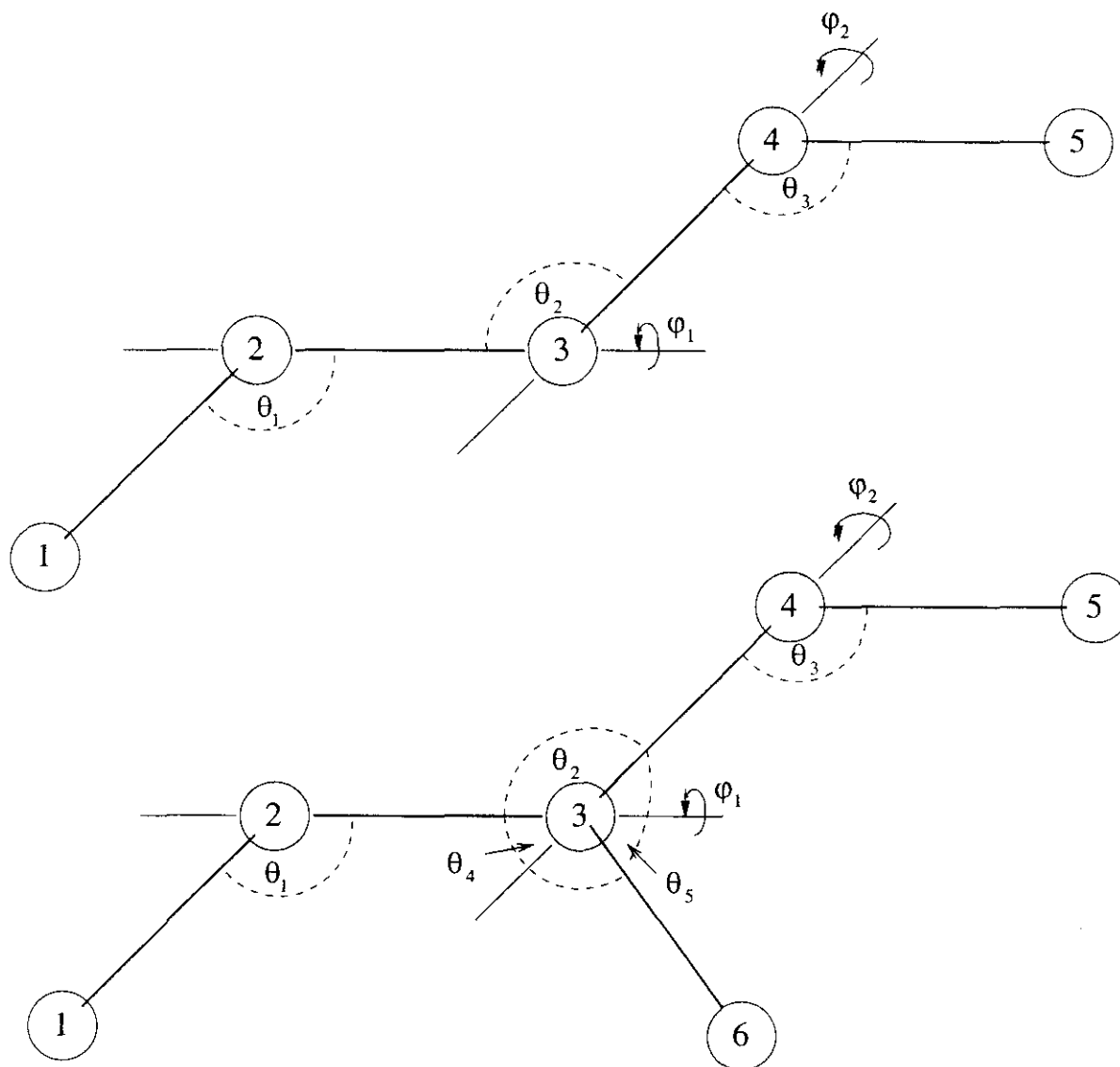


Figura 2.1: Ilustración de las interacciones locales en modelos de alcanos lineales y ramificados. En la figura superior, los tríos de átomos 1-2-3, 2-3-4 y 3-4-5 definen los ángulos de enlace θ_1 , θ_2 y θ_3 , respectivamente. Así mismo, las tétradas de átomos 1-2-3-4 y 2-3-4-5, definen dos ángulos dihedros, ϕ_1 y ϕ_2 , respectivamente, que caracterizan las interacciones torsionales. En la figura inferior, se añade una rama a la secuencia original. Esto genera dos nuevos ángulos de flexión, dados por las secuencias 2-3-6 y 6-3-4, así como dos nuevos ángulos dihedros, determinados por las tetradas de átomos 1-2-3-6 y 6-3-4-5. Aunque no todos estos ángulos son independientes, cada uno contribuye con su correspondiente término energético. Obsérvese que si se congelasen los ángulos de enlace θ_4 y θ_5 , así como la distancia de enlace 3-6, el sexto átomo no añadiría ningún grado de libertad adicional al sistema original.

En esta ecuación, θ es el ángulo formado por tríos de átomos contiguos y θ_0 su valor de equilibrio en el que el potencial es mínimo. La sumatoria sobre los potenciales de flexión se extiende sobre el número total de ángulos de enlace del sistema, κ , que en el caso de un alcano lineal es $\kappa = n - 2$. Por el contrario, en el caso de un alcano ramificado es $\kappa = n - 2 + \tau$, siendo τ el número total de ramas.²

- u_{tor} es un potencial torsional que determina el ángulo de rotación de un átomo en torno a un eje formado por los dos átomos que le preceden y medido en relación a un sistema de referencia formado por los tres átomos que le preceden. Al contrario que en los casos de los potenciales de enlace y de flexión, es bastante frecuente que el potencial torsional presente tres mínimos relativos que corresponden a la posición *trans* (los cuatro átomos que definen el ángulo torsional se encuentran en el mismo plano) y *gauche* (el ángulo torsional se encuentra a 120 o -120 grados con respecto a la posición *trans*). No es de extrañar, por tanto, que la forma funcional de este potencial deba ser a la fuerza más complicada que la de los dos potenciales anteriores. En esta tesis hemos empleado el conocido potencial torsional de Ryckaert y Bellemans (1978), que tiene la siguiente forma funcional:

$$u_{\text{tor}}(\varphi) = \sum_{i=0}^5 a_i \cos^i(\varphi) \quad (2.6)$$

donde φ es el ángulo de rotación torsional. El potencial de Ryckaert-Bellemans se representa en la figura 2.2, donde se pueden apreciar los tres mínimos correspondientes a los estados *trans* y *gauche*. Si bien parece natural pensar que cada uno de los ángulos torsionales que constituyen una cadena de alcano podría estar caracterizado por un potencial torsional ligeramente distinto, en la práctica los parámetros de la ecuación anterior se determinan mediante ajuste a las propiedades espectroscópicas del butano y se supone que el potencial así determinado es válido para la descripción de todos los ángulos torsionales del modelo de alcano. Así pues, la energía torsional total de la molécula se determina empleando el potencial torsional del butano para cada uno de los ángulos torsionales definidos por tétradas de átomos consecutivos, que son en total $\varsigma = n - 3$ en el caso de un alcano lineal y $\varsigma = n - 3 + \tau$ en el caso de un alcano ramificado.

Interacciones no-locales Las interacciones no-locales son aquellas interacciones intramoleculares que tienen lugar entre monómeros separados entre sí por varios enlaces.

²A lo largo de esta tesis caracterizamos el número de ramas de acuerdo a la nomenclatura utilizada en Química Orgánica. Por ejemplo, consideramos que el 2,3-dimetilpentano está constituido por una cadena principal de pentano y por dos ramas que son los grupos metilo que cuelgan del segundo y tercer átomo de la cadena principal. Esta última no se considera como una rama y por lo tanto, en este caso, $\tau = 2$. En el apéndice B consideramos en más detalle la caracterización de los alcanos ramificados.

Se trata de interacciones que apenas podrían distinguirse de las que tienen lugar entre monómeros de dos moléculas diferentes de la misma especie. La aproximación más habitual desde que Ryckaert y Bellemans (1978) simularan por primera vez un hidrocarburo en estado líquido, consiste en suponer un potencial de interacción par entre todos los pares de átomos de la molécula separados por más de tres enlaces:

$$U_{\text{no-local}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \in \tau(i)} u_{\text{dis}}(ij) \quad (2.7)$$

donde la segunda sumatoria se extiende sobre el conjunto de átomos, $\tau(i)$ que presentan interacciones de tipo no-local con el átomo i ; el factor de $1/2$ se incluye para no contar dichas interacciones dos veces; y $u_{\text{dis}}(ij)$ es un potencial de fuerzas dispersivas que depende únicamente de la distancia entre los centros de interacción $i-j$. Habitualmente, $u_{\text{dis}}(ij)$ se describe mediante un potencial de tipo Lennard-Jones, u_{LJ} , caracterizada por

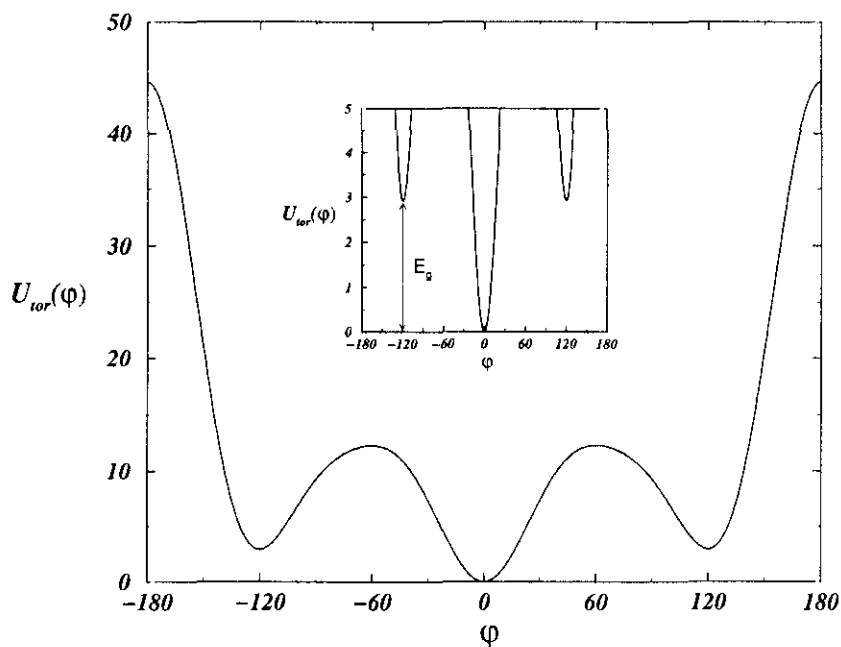


Figura 2.2: Potencial torsional del butano de acuerdo al modelo de Ryckaert-Bellemans. La energía se representa en unidades de KJ/mol. En el panel interior, detalle del potencial a mayor escala, donde se puede apreciar la diferencia de energía entre los estados *trans* y *gauche*, así como el carácter armónico de los pozos de potencial cuando se observan en una escala del orden de la unidad de KJ/mol.

un parámetro de alcance, σ_{ij} y un parámetro de energía, ϵ_{ij} :

$$u_{LJ}(ij) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

En el caso de un alcano lineal, sin ramificaciones, $\tau(i)$ se relaciona muy sencillamente con i , ya que son elementos del mismo todos aquellos números j que sean mayores que $i + 3$ y menores que n . Para el caso de alcanos ramificados, por el contrario, la relación es notablemente más complicada y remitimos al lector interesado al apéndice B para más detalles.

Energía Intermolecular

La energía intermolecular del sistema se determina dentro del contexto de una aproximación de potenciales moleculares pares, de tal modo que la energía total es una suma de interacciones entre pares de moléculas:

$$U_{inter} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U_{inter}(ij) \quad (2.9)$$

donde N es el número total de moléculas en el sistema y la restricción $j > i$ de la segunda sumatoria se realiza para evitar contar la interacción sobre el mismo par de moléculas más de una vez. A su vez, la energía entre un par de moléculas se considera como una suma de contribuciones pares entre sus centros de interacción. Dentro del contexto del modelo de átomos efectivos, en el que cada una de las moléculas está constituida por n pseudo-átomos, suponemos que la energía total entre dos moléculas viene dada por la siguiente ecuación:

$$U_{inter}(ij) = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n u_{dis}(kl) \quad (2.10)$$

De acuerdo a la idea intuitiva de que las interacciones no-locales apenas se distinguen apreciablemente de las interacciones entre centros de interacción de distintas moléculas, suponemos que ambas clases de interacciones están afectadas por el mismo tipo de potencial dispersivo que fuera considerado en la ecuación 2.7.

2.2 Reducción del número de grados de libertad

Una de las mayores dificultades que nos encontramos a la hora de describir el comportamiento de una moléculas poliatómica con flexibilidad interna es el elevado número de grados de libertad que son necesarios para especificar inequívocamente su estado.

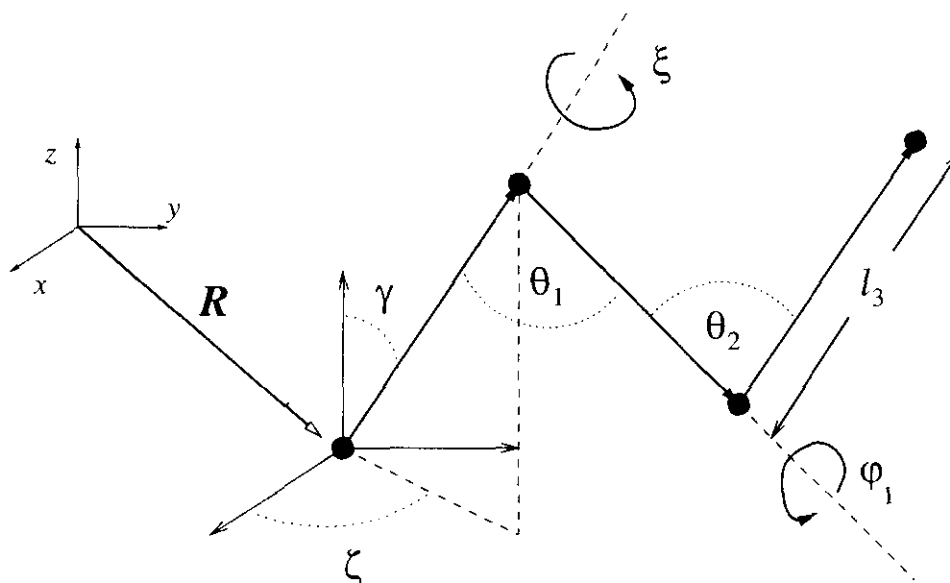


Figura 2.3: Representación esquemática de las coordenadas generalizadas empleadas para describir una molécula flexible. Las bolas representan los átomos de la molécula, mientras que el conjunto de vectores $x - y - z$ representa el sistema de referencia de laboratorio.

En efecto, una molécula flexible constituida por n átomos tiene en total $3n$ grados de libertad, lo que supone, aun para valores de n pequeños un número de dimensiones difícil de gestionar. Sin embargo, es evidente que si el conjunto de n átomos se puede considerar como una molécula es porque dichos átomos se ven sometidos a una serie de fuertes interacciones que restringen notablemente sus posiciones relativas. Podemos esperar, en tal caso, que varias de entre las $3n$ coordenadas se puedan ignorar, debido a la importante localización de los átomos de la molécula.

2.2.1 Coordenadas generalizadas para moléculas flexibles

En principio, el estado de la molécula se puede especificar mediante el conjunto de vectores de coordenadas cartesianas de los átomos que la componen $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1,n}$. Sin embargo, para nuestros propósitos resulta mucho más útil emplear un conjunto de coordenadas generalizadas que esté más acorde con el Hamiltoniano descrito en el apartado anterior. Por sencillez, restringimos de momento nuestra discusión al caso de hidrocarburos lineales. Al final de la exposición consideraremos el caso más general de los alcanos ramificados.

Como coordenadas generalizadas para describir un n -alcano tomamos en primer lugar las $n-1$ distancias de enlace instantáneas, que como ya vimos, denominamos ℓ_i . A continuación, consideramos los $n-2$ ángulos de enlace, θ_i y finalmente, los $n-3$ ángulos

de rotación torsional, φ_i . En total, se trata de $3n - 6$ coordenadas internas, que hay que suplementar con otras 6 coordenadas externas. Tomamos como coordenadas externas, en primer lugar, el vector de coordenadas cartesianas, \mathbf{R} que especifica la posición del primer átomo de la molécula. A continuación, introducimos el ángulo polar γ y el ángulo acimutal ζ que determinan la orientación del vector que une el segundo átomo con el primero. La orientación definitiva de la molécula queda perfectamente especificada una vez que definimos el valor del ángulo ξ que determina la orientación del tercer átomo de la molécula con respecto a un giro alrededor del eje que une a los dos primeros átomos (ver figura 2.3).

Denominamos \mathbf{q} al vector que contiene el conjunto de coordenadas generalizadas de la molécula:

$$\mathbf{q} = (\mathbf{R}, \gamma, \zeta, \xi, \ell_1, \ell_2, \theta_1, \ell_3, \theta_2, \varphi_1, \dots, \ell_{n-1}, \theta_{n-2}, \varphi_{n-3}) \quad (2.11)$$

A continuación expresamos este vector en términos de otros tres vectores, de coordenadas externas, Υ , de coordenadas “duras”, \mathbf{q}^h y de coordenadas “blandas”, \mathbf{q}^s ;

$$\Upsilon = (\mathbf{R}, \gamma, \zeta, \xi) \quad (2.12)$$

$$\mathbf{q}^h = (\ell_1, \ell_2, \theta_1, \ell_3, \theta_2, \dots, \ell_{n-1}, \theta_{n-2}) \quad (2.13)$$

$$\mathbf{q}^s = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{n-3}) \quad (2.14)$$

Al conjunto de distancias y ángulos de enlace lo llamamos de coordenadas duras por estar sus fluctuaciones con respecto al valor de equilibrio asociadas a un potencial armónico con una constante de fuerza muy elevada que impide desviaciones apreciables con respecto al valor de equilibrio. Por el contrario, al conjunto de ángulos torsionales se le denomina de coordenadas blandas ya que el potencial torsional que rige su movimiento permite fluctuaciones de dichos ángulos que abarcan todo el intervalo entre 0 y 2π .

2.2.2 Transformación de la integral de configuración

Puesto que las coordenadas llamadas duras muestran muy pequeñas fluctuaciones en torno a su valor de equilibrio, en el resto de esta tesis supondremos que, de hecho, permanecen fijos. De este modo, conseguimos reducir el número de grados internos de libertad desde $3n - 6$ hasta $n - 3$. El estado de nuestro modelo de alcano queda entonces perfectamente especificado mediante el conjunto de grados de libertad torsionales $\{\varphi_i\}_{i=1,\nu} = \mathbf{q}^s$, donde ν es el número total de grados de libertad torsional de la molécula.³

³Obsérvese que el número de ángulos torsionales, ν , no tiene por qué ser igual al número de grados de libertad torsionales, ν . En efecto, al congelar $n - 1$ distancias de enlace y $n - 2 - r$ ángulos de enlace, el número de grados de libertad internos que restan son $n - 3 - r$, mientras que el número total de ángulos torsionales es $n - 3 + r$, como ya vimos.

Obsérvese que la restricción sobre las coordenadas duras corresponde al límite físico en el que las constantes de fuerza de los correspondientes potenciales tienden a un valor infinito. A continuación pasamos a considerar cuál es el efecto que tiene esta aproximación —suponer las constantes de fuerza infinitamente grandes— sobre la integral de configuración de una molécula. El caso más general de la integral de configuración del conjunto de N moléculas del sistema se deduce entonces inmediatamente.

Como es sabido, la propiedad clave en la Termodinámica Estadística es la función de partición, que para el caso de una molécula aislada formada por un conjunto de n átomos se define como:

$$\mathfrak{z} = \frac{1}{h^{3n}} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{p}^n d\mathbf{r}^n \quad (2.15)$$

donde h es la constante de Planck, β es el inverso de la energía térmica, $\beta = 1/k_B T$, siendo T la temperatura y k_B la constante de Boltzmann y \mathbf{p} el momento de un átomo; mientras que \mathcal{H} es el Hamiltoniano clásico, definido como:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m} + U \quad (2.16)$$

Por sencillez, hemos supuesto que cada uno de los átomos de la molécula tiene la misma masa, m .

Integrando la función de partición sobre los momentos, se obtiene:

$$\mathfrak{z} = \left[\left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right]^n \int e^{-\beta U(\mathbf{q})} d\mathbf{r}^n \quad (2.17)$$

Notese que, como estamos considerando la función de partición de una sola molécula aislada, la energía potencial total del sistema está compuesta nada más que por el término intramolecular. Como dicho potencial se expresa en términos de las coordenadas generalizadas, llegado este punto resulta conveniente realizar una transformación de coordenadas y pasar del sistema de coordenadas cartesianas al sistema de coordenadas generalizadas. En el caso más general, elambio de coordenadas se efectúa sustituyendo el diferencial $d\mathbf{r}^n$ por un diferencial de la forma $J(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$, donde $J(\mathbf{q})$ es el Jacobiano de la transformación. Sin embargo, para el caso particular que nos atañe, se puede demostrar que el Jacobiano de la transformación $\mathbf{r}^n \rightarrow \mathbf{q}$ depende nada más que de las variables externas y de las coordenadas duras (Go y Scheraga, 1976):

$$J(\mathbf{q}) = \text{sen} \gamma R^2 J^h(\mathbf{q}^h) \quad (2.18)$$

donde $J^h(\mathbf{q}^h)$, la parte del Jacobiano que depende de las coordenadas duras, está dado por:

$$J^h(\mathbf{q}^h) = \prod_{i=1}^{n-1} \ell_i^2 \prod_{j=1}^{n-2} \text{sen} \theta_j \quad (2.19)$$

La función de partición se puede escribir entonces como:

$$\mathfrak{z} = \left[\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]^n \int e^{-\beta U^s(\mathbf{q}^s)} \left[\int e^{-\beta U^h(\mathbf{q}^h)} J^h(\mathbf{q}^h) d\mathbf{q}^h \right] \sin\gamma R^2 d\Upsilon d\mathbf{q}^s \quad (2.20)$$

donde $U^h(\mathbf{q}^h)$ es aquella parte de la energía del sistema que depende de \mathbf{q}^h nada más, mientras que $U^s(\mathbf{q}^s)$ es la parte del potencial que depende de \mathbf{q}^s . Para proseguir, se realiza en primer lugar la integral sobre los grados externos de libertad, que es inmediata y da $8\pi^2 V$, donde V es el volumen del sistema. En lo que se refiere a la integral sobre las variables duras, recordamos que la energía U^h está compuesta por términos de tipo armónico (vease ecuaciones 2.4 y 2.5) que dependen únicamente de una coordenada cada uno. En el límite en el que las constantes de fuerza de estos potenciales tienden a infinito, el factor de Boltzmann apropiado a cada grado de libertad duro se comporta esencialmente como una “delta de Dirac”, con lo que la integral toma el valor de la función $J(\mathbf{q}^h)$ valorada en las posiciones de equilibrio de \mathbf{q}^h . Teniendo estos argumentos en cuenta, la función de partición de una molécula aislada se puede expresar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\mathfrak{z} = \Lambda^{-3} V \int e^{-\beta U^s(\mathbf{q}^s)} d\mathbf{q}^s \quad (2.21)$$

donde Λ hace las veces de longitud de onda térmica molecular de *de Broglie* (aunque en la práctica contenga términos que son realmente configuracionales):

$$\Lambda^{-3} = \left[\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]^n \left[\ell_0^2 \left(\frac{2\pi}{\beta k_\ell} \right)^{1/2} \right]^{n-1} \left[\sin\theta_0 \left(\frac{2\pi}{\beta k_f} \right)^{1/2} \right]^{n-2} \quad (2.22)$$

Alcanzamos de este modo la importante conclusión de que en el límite en el que se anulan las fluctuaciones de las coordenadas duras del sistema, la integral de configuración depende nada más que del factor de Boltzmann del potencial blando. Este resultado aparentemente intuitivo es más sutil de lo que parece a primera vista y desde un punto de vista formal se basa en el hecho puramente matemático de que el Jacobiano de la transformación $\mathbf{r}^n \rightarrow \mathbf{q}$ no depende de \mathbf{q}^s . Hay que hacer notar, además, que si hubiesemos eliminado *a priori* los grados de libertad duros, de tal modo que nuestro Hamiltoniano se expresase únicamente en términos de las variables externas y de las variables blandas, el resultado que se hubiese obtenido para la integral de configuración habría sido distinto al obtenido en la ecuación 2.21. Ésta discrepancia tiene importantes consecuencias, ya que implica que los promedios estadísticos obtenidos en una simulación de Dinámica Molecular con ligaduras rígidas (la técnica más habitual en la simulación de moléculas flexibles) no son equivalentes a los que se obtienen en una simulación en la que las variables duras se congelan efectivamente mediante unas constantes de

fuerza infinitamente grandes. Durante cierto tiempo, fue motivo de disputa cuál de los dos procedimientos para la eliminación de los grados de libertad era el que tenía más sentido físico (Go y Scheraga, 1976; Helfand, 1979). En la actualidad el consenso es que el modelo de *ligaduras flexibles*, en el que las ligaduras se imponen mediante constantes de fuerza infinitas en los correspondientes potenciales armónicos, tal y como hemos mostrado en esta sección, es físicamente más realista que el modelo de *ligaduras rígidas* en el que se ignoran los términos de energía cinética asociados a los grados de libertad duros. Sin embargo, el uso de ligaduras rígidas para congelar grados de libertad “muy duros”, como las distancias de enlace, por ejemplo, resulta en promedios prácticamente idénticos a los obtenidos mediante la imposición de ligaduras flexibles (Allen y Tildesley, 1987).

Desde ahora en adelante, y a lo largo del resto de la tesis, cualquier mención a un modelo de alcano se hará en el contexto del modelo de ligaduras flexibles, en el que los grados de libertad duros han sido efectivamente suprimidos. Por este motivo, en lo sucesivo se entenderá que el vector de coordenadas generalizadas, \mathbf{q} , lo componen nada más que las coordenadas externas y los grados de libertad blandos (ángulos torsionales) del sistema. Es decir, de ahora en adelante:

$$\mathbf{q} \equiv (\Upsilon, \mathbf{q}^s) \quad (2.23)$$

Así mismo, y con el fin de simplificar la notación, incluiremos en el propio diferencial de \mathbf{q} la parte del Jacobiano asociada a las coordenadas externas, de tal modo que:

$$d\mathbf{q} \equiv \sin\gamma R^2 d\gamma d\zeta d\xi d\mathbf{R} d\mathbf{q}^s \quad (2.24)$$

Además, en ocasiones resultará conveniente representar los ángulos que determinan la orientación molecular mediante un único vector de orientaciones moleculares, $\boldsymbol{\omega} = (\gamma, \zeta, \xi)$, e incluiremos la parte del Jacobiano asociado a dichas coordenadas en el propio diferencial de $\boldsymbol{\omega}$:

$$d\boldsymbol{\omega} = \sin\gamma d\gamma d\zeta d\xi \quad (2.25)$$

El diferencial de \mathbf{q} es entonces:

$$d\mathbf{q} = d\boldsymbol{\omega} d\mathbf{R} d\mathbf{q}^s \quad (2.26)$$

De acuerdo a esta notación, la función de partición para un sistema de N moléculas flexibles compuestas por n átomos cada una se puede expresar en términos de la integral de configuración como:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \Lambda^{-3N} \mathcal{Q} \quad (2.27)$$

donde el factor $1/N!$ es una corrección cuántica asociada a la indiscernibilidad de las moléculas (Hill, 1956, apartado 3.16), mientras que la integral de configuración es:

$$Q = \int e^{-\beta U(\mathbf{q}^N)} d\mathbf{q}^N \quad (2.28)$$

y \mathbf{q}^N representa al conjunto de N vectores \mathbf{q} . Esencialmente, la única diferencia entre las ecuaciones 2.21 y 2.27 es que la integración sobre los grados externos de libertad no se puede realizar ya de modo trivial, al depender de ellos el potencial intermolecular. Esta ecuación, que ha sido determinada rigurosamente para el caso del modelo atomístico de alcano lineal, es igualmente aplicable para el caso de un sistema formado por alcanos ramificados, siempre y cuando, claro está, se aplique dentro del contexto del modelo de ligaduras flexibles. Esta conclusión, sin embargo, no puede considerarse evidente, ya que como se comentó anteriormente, la expresión relativamente sencilla obtenida para la integral de configuración está condicionada a que el Jacobiano de la transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas generalizadas no dependa de los grados de libertad blandos. Es indispensable, por tanto, demostrar que incluso en el caso de un alcano ramificado el Jacobiano de la transformación es independiente de dichas coordenadas. La demostración, que resulta un poco larga, puede consultarla el lector interesado en el apéndice A.

2.3 Una expresión general para la energía libre

En el apartado anterior determinamos cuál es la forma que adopta la función de partición de un modelo con ligaduras flexibles aplicadas sobre las distancias y ángulos de enlace. Con este bagaje, estamos ya en disposición de utilizar los fundamentos de la Termodinámica Estadística para relacionar las propiedades macroscópicas del modelo en términos de sus características moleculares. Para ello, partimos de la expresión que relaciona la energía libre, A , con la función de partición:

$$A = -k_B T \ln Z \quad (2.29)$$

Como veremos a lo largo de esta tesis, la determinación de la función de partición es un problema de gran complejidad. Con el fin de simplificarlo en la medida de lo posible, expresamos la función de partición en términos de una contribución de *gas ideal*, en la que las interacciones intermoleculares son nulas y otra *residual*, que incluye el efecto de todas las interacciones intermoleculares:

$$Z = Z_{gi} Z_{res} \quad (2.30)$$

Obsérvese que esto equivale a definir la contribución residual a la función de partición como Z/Z_{gi} .

Dentro del marco de la mecánica clásica, la función de partición del gas ideal se expresa en términos de la función de partición de una molécula aislada, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\mathcal{Z}_{gi} = \frac{1}{N!} \mathfrak{z}^N \quad (2.31)$$

Como hemos visto en el apartado anterior (Ec. 2.21), la función de partición de una molécula aislada se puede descomponer en términos del volumen del sistema, un factor térmico y una suerte de integral de configuración molecular:

$$\mathfrak{z} = \Lambda^{-3} V q \quad (2.32)$$

Sustituyendo este resultado en las ecuaciones 2.31 y 2.29 se obtiene que la energía libre de un sistema de N moléculas no interaccionantes es:

$$\frac{A_{gi}}{Nk_B T} = \ln \rho \Lambda^3 - 1 - \ln q \quad (2.33)$$

donde ρ representa el número de moléculas por unidad de volumen.

En comparación con la expresión para la energía libre de un sistema de moléculas rígidas surge una contribución interna, $\ln q$, que da cuenta de las diversas formas que puede adoptar una molécula flexible. Intuitivamente podemos esperar que dicha contribución se pueda dividir en un término asociado a la energía de los grados internos de la molécula y otro a la entropía. Para mostrar esto más explícitamente, tomamos el logaritmo de q y le sumamos y restamos el promedio de la energía intramolecular, que a lo largo de esta sección denominaremos U en lugar de U_{intra} para no recargar demasiado la notación:

$$\ln q = -\frac{1}{q} \int \beta U(\mathbf{q}^s) e^{-\beta U} d\mathbf{q}^s + \ln q + \frac{1}{q} \int \beta U(\mathbf{q}^s) e^{-\beta U} d\mathbf{q}^s \quad (2.34)$$

Sacando factor común de q en los dos últimos términos, se obtiene:

$$\ln q = -\beta \langle U \rangle + \frac{1}{q} \left[q \ln q + \int \beta U(\mathbf{q}^s) e^{-\beta U} d\mathbf{q}^s \right] \quad (2.35)$$

Haciendo uso de la propiedad de linealidad del operador integral, la ecuación anterior se puede expresar de la siguiente manera:

$$\ln q = -\beta \langle U \rangle + \frac{1}{q} \int [\beta U(\mathbf{q}^s) + \ln q] e^{-\beta U} d\mathbf{q}^s \quad (2.36)$$

Para simplificar la expresión de la integral, hagamos uso ahora de las propiedades de las funciones logaritmo y exponencial y operemos para obtener:

$$[\beta U(\mathbf{q}^s) + \ln q] = -\ln \left(\frac{1}{q} e^{-\beta U} \right) \quad (2.37)$$

Sustituyendo esta sencilla igualdad en 2.36, obtenemos una expresión en la que se aprecian fácilmente las contribuciones energéticas y entrópicas asociadas al término $\ln q$:

$$\ln q = - \int \beta U(\mathbf{q}^s) f(\mathbf{q}^s) d\mathbf{q}^s - \int f(\mathbf{q}^s) \ln f(\mathbf{q}^s) d\mathbf{q}^s \quad (2.38)$$

donde $f(\mathbf{q}^s)$ es la densidad de probabilidad de aquel estado de la molécula definido por las coordenadas internas \mathbf{q}^s :

$$f(\mathbf{q}^s) = \frac{1}{q} e^{-\beta U} \quad (2.39)$$

En lo sucesivo, llamaremos a cada uno de los posibles estados internos de la molécula aislada, con el nombre de *estado conformacional*. Igualmente, llamaremos a la molécula con el nombre de *confórmero* cuando nos refiramos a dicha molécula, supuesta en un estado conformacional en particular. De acuerdo al modelo de ligaduras flexibles, el estado interno de una molécula queda plenamente definido mediante las coordenadas \mathbf{q}^s , por lo que podemos considerar que $f(\mathbf{q}^s)$ es la densidad de probabilidad del confórmero de coordenadas internas \mathbf{q}^s .

Volvamos ahora a nuestro objetivo de determinar una expresión lo más general posible para la energía libre de un sistema de moléculas flexibles. Con este fin, sustituimos la expresión para la densidad de probabilidad de un confórmero, en la ecuación para la energía libre del gas ideal, con lo que se llega a:

$$\frac{A_{gi}}{Nk_B T} = \ln \rho \Lambda^3 - 1 + \int \beta U(\mathbf{q}^s) f(\mathbf{q}^s) d\mathbf{q}^s + \int f(\mathbf{q}^s) \ln f(\mathbf{q}^s) d\mathbf{q}^s \quad (2.40)$$

De esta manera hemos obtenido una expresión para la energía libre de un sistema hipotético constituido por un conjunto de N moléculas no interaccionantes. En la práctica, sin embargo, las moléculas de nuestro sistema interaccionan a través de un potencial intermolecular que hemos ignorado hasta el momento. El efecto de estas interacciones se manifiesta de dos maneras diferentes. Por un lado, las interacciones entre las moléculas resultan en un cambio en la energía libre del sistema, haciéndose necesario incluir un término de energía libre residual que depende, naturalmente, de la forma que adoptan las moléculas, reflejada a través de la densidad de probabilidad $f(\mathbf{q}^s)$. Por otro lado, las interacciones entre distintos pares o agregados de moléculas dependerán de la propia forma de las moléculas y en la medida que la entropía lo permita, se favorecerán aquellos conformeros moleculares que tiendan a minimizar la energía intermolecular. Así pues, es previsible que la densidad de probabilidad $f(\mathbf{q}^s)$ se vea afectada como consecuencia de las interacciones intermoleculares. Esto, a su vez, tendrá el efecto de cambiar la energía libre residual. Eventualmente, se alcanza un estado de equilibrio en el que la energía libre del sistema es un mínimo con respecto a una variación de la densidad de

probabilidad $f(\mathbf{q}^s)$. En consecuencia, si suponemos que podemos expresar la energía libre residual como un funcional de $f(\mathbf{q}^s)$, la energía libre del sistema es:

$$\frac{A[f]}{Nk_B T} = \ln \rho \Lambda^3 - 1 + \int \beta U(\mathbf{q}^s) f(\mathbf{q}^s) d\mathbf{q}^s + \int f(\mathbf{q}^s) \ln f(\mathbf{q}^s) d\mathbf{q}^s + \frac{A_{\text{res}}[f]}{Nk_B T} \quad (2.41)$$

donde ahora la densidad de probabilidad f se determina extremalizando el funcional de la energía libre con respecto a una variación arbitraria de f , δf :

$$\int \left[\beta U(\mathbf{q}^s) + 1 + \ln f(\mathbf{q}^s) + \frac{1}{Nk_B T} \frac{\delta A_{\text{res}}[f]}{\delta f(\mathbf{q}^s)} \right] \delta f(\mathbf{q}^s) d\mathbf{q}^s = 0 \quad (2.42)$$

Para resolver esta ecuación hay que hacer uso, además, de la condición de normalización aplicada sobre f :

$$\int f(\mathbf{q}^s) d\mathbf{q}^s = 1 \quad (2.43)$$

El conjunto de ecuaciones 2.41, 2.42 y 2.43 constituyen una teoría de funcionales de la densidad aplicado al problema del estudio conformacional de moléculas flexibles. Aunque esta teoría ha sido empleada con profusión en el estudio de sistemas inhomogéneos (Evans, 1992), su aplicación al estudio de las propiedades conformacionales de alcanos es relativamente reciente y ha sido mucho menos investigada (Vega, Lago y Garzon, 1994; Padilla y Vega, 1995; Enciso, Alonso, Almarza y Bermejo, 1989a).

2.4 La aproximación de Isómeros Rotacionales

En el apartado 2.3 obtuvimos una expresión para la energía libre en la que ésta se expresaba como un funcional de la densidad de probabilidad conformacional. Esta densidad de probabilidad no se conoce *a priori*, sino que se determina extremalizando el funcional de la energía libre con respecto a una variación arbitraria de la propia densidad de probabilidad conformacional. Sin embargo, en el caso óptimo en el que dispusiésemos de una expresión para la energía libre residual en términos de la densidad de probabilidad, la extremalización de una función del orden de n variables sería, en cualquier caso, un problema matemático realmente complicado. Con el fin de simplificar su resolución, será útil profundizar más en la química del sistema que nos ocupa, que como veremos, nos sugerirá inmediatamente una forma más sencilla de abordar el problema.

En la figura 2.2 podemos ver una representación gráfica del potencial torsional de Ryckaert-Bellemans, que representa la energía torsional del butano. Como se puede ver, este potencial presenta tres mínimos muy localizados en las posiciones *trans*, *gauche* + y *gauche* -, caracterizadas por valores de los ángulos torsionales de 0, 120 y -120 grados. Entre cada uno de estos mínimos se encuentra una barrera de energía que en el mejor de

los casos es de alrededor de 9 KJ/mol, una energía muy superior a la energía térmica a temperatura ambiente, que es de alrededor de 2.5 KJ/mol. En palabras del propio Flory (1969): “Los pozos de potencial son lo suficientemente profundos como para confinar (...) las moléculas de n-butano (...) en estados de oscilación torsional cercanos a uno u otro de los mínimos de potencial en $u_{\text{tor}}(\varphi)$.” De hecho, el panel interior de la figura 2.2 muestra claramente que en el entorno de los mínimos, el potencial se puede considerar en buena aproximación como un potencial de tipo harmónico. Basándonos en esta observación, consideremos la siguiente aproximación al potencial torsional:

$$u_{\text{tor}}(\varphi) \simeq \begin{cases} \frac{1}{2}k_t\varphi^2 & -\frac{\pi}{3} < \varphi < \frac{\pi}{3} \\ \frac{1}{2}k_g(\varphi - \frac{2}{3}\pi)^2 + E_g & \frac{\pi}{3} < \varphi < \pi \\ \frac{1}{2}k_g(\varphi + \frac{2}{3}\pi)^2 + E_g & -\frac{\pi}{3} < \varphi < -\pi \end{cases} \quad (2.44)$$

donde k_t y k_g son la curvatura del potencial torsional evaluado en las posiciones *trans* y *gauche*, respectivamente:

$$k_t = \left. \frac{\partial^2 u_{\text{tor}}(\varphi)}{\partial \varphi^2} \right|_{\varphi=0} \quad (2.45)$$

$$k_g = \left. \frac{\partial^2 u_{\text{tor}}(\varphi)}{\partial \varphi^2} \right|_{\varphi=2\pi/3} \quad (2.46)$$

mientras que E_g es la energía del estado *gauche* con respecto al estado *trans*. Un sencillo cálculo de derivadas muestra que las constantes harmónicas de la ecuación 2.44 son $k_t = 75.5$ KJ/mol/rad² y $k_g = 112.2$ KJ/mol/rad², valores que, comparados con la energía térmica a temperaturas ordinarias son realmente grandes, lo que demuestra, en efecto, que el butano permanece en un ámbito muy restringido en torno a los estados *trans* y *gauche*.

Consideremos ahora la integral de configuración de gas ideal, que para el caso del butano se puede escribir como:

$$q = \int e^{-\beta u_{\text{tor}}(\varphi)} d\varphi \quad (2.47)$$

En la figura 2.4 representamos, en línea continua, el integrando de la ecuación precedente a una temperatura de 300 K. Así mismo, mostramos en línea discontinua el integrando que resulta de sustituir la función u_{tor} por la expresión aproximada de la ecuación 2.44. Como vemos, la aproximación es muy buena en la mayor parte del intervalo $[-\pi, \pi]$. Así pues, sustituyendo u_{tor} por la ecuación 2.44, la integral de configuración se convierte en una suma de tres contribuciones de tipo gaussiano, de la forma:

$$q = \int_{-\pi/3}^{\pi/3} e^{-\beta k_t \varphi^2} d\varphi + 2e^{-\beta E_g} \int_{\pi/3}^{\pi} e^{-\beta k_g (\varphi - \pi/3)^2} d\varphi \quad (2.48)$$

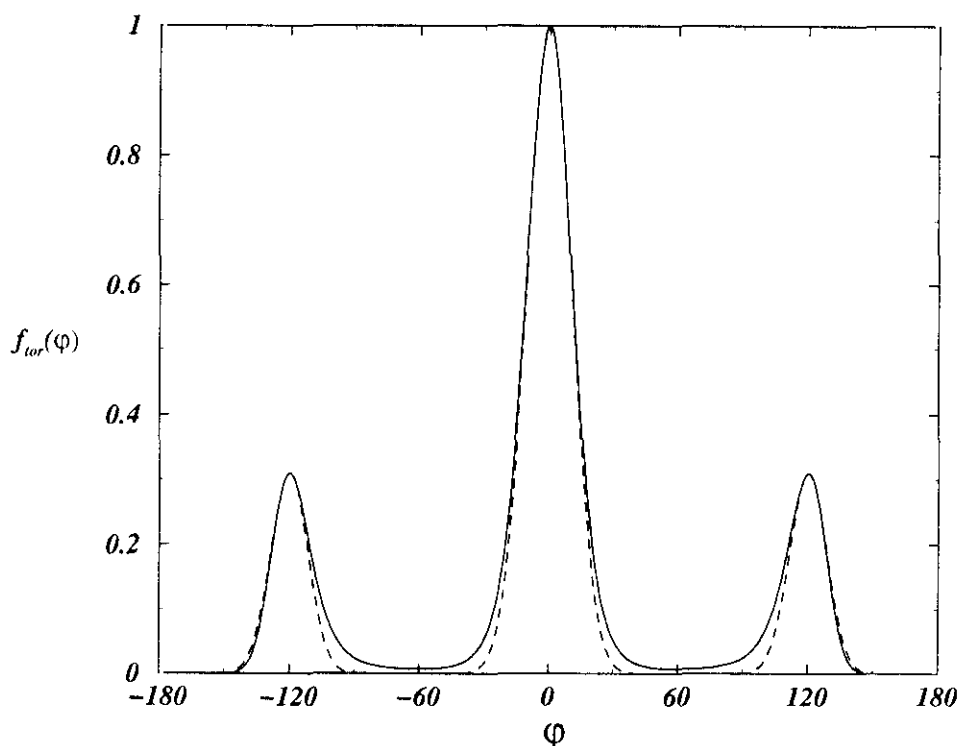


Figura 2.4: Representación del factor de Boltzmann del potencial torsional de Ryckaert-Bellemans, $f = \exp(-\beta u_{\text{tor}})$ a $T = 300 \text{ K}$. En línea continua, el factor de Boltzmann evaluado exactamente. En línea discontinua, el factor de Boltzmann evaluado de acuerdo a la expresión aproximada para el potencial torsional, Ec. 2.44.

Ahora bien, en virtud del alto valor de las constantes k_t y k_g , el integrando decae a valores prácticamente nulos muy rápidamente, con lo que podemos realizar la integración en el intervalo $[-\infty, \infty]$ sin mayor error. Operando de este modo se obtiene la siguiente expresión para la integral de configuración:

$$q = \left(\frac{2\pi}{\beta k_t} \right)^{1/2} \left[1 + 2 \left(\frac{k_t}{k_g} \right)^{1/2} e^{-\beta E_g} \right] \quad (2.49)$$

Esta ecuación es la que inspira la aproximación de isómeros rotacionales (RIS), ya que sugiere la posibilidad de tratar la integral configuracional de la ecuación 2.47, que en principio es continua, como una suma sobre los estados torsionales *trans* y *gauche*.

Llegados a este punto, aquellos lectores familiarizados con la formulación habitual de la aproximación RIS podrán sentirse algo confusos, ya que en esta aproximación lo

habitual es escribir la integral configuracional de acuerdo a la siguiente expresión:

$$q = 1 + 2e^{-\beta E_g} \quad (2.50)$$

Realmente, y tal y como reconoce el propio Flory, esta expresión ignora las fluctuaciones que se producen en torno al mínimo de los pozos de potencial y supone que la curvatura en los mínimos de tipo *gauche* es la misma que en la del mínimo de tipo *trans*.⁴

En el estado actual de las cosas, en el que se dispone de potenciales torsionales relativamente fiables, consideramos que estas dos suposiciones son innecesarias. Sin embargo, con el fin de conservar la formulación habitual de la aproximación RIS, al menos formalmente, escribimos la integral de configuración del siguiente modo:

$$q = \left(\frac{2\pi}{\beta k_t} \right)^{1/2} [1 + 2e^{-\beta D_g}] \quad (2.51)$$

donde D_g es una suerte de energía *gauche* efectiva que compensa la supresión del prefactor asociado a las constantes de fuerza k_t y k_g . Con el fin de evaluar D_g , consideremos la fracción molar de conformeros en el estado *trans*, x_t , estimada según la aproximación RIS de la ecuación precedente:

$$x_t = \frac{1}{1 + 2e^{-\beta D_g}} \quad (2.52)$$

Despejando D_g se obtiene:

$$\beta D_g = -\ln \left(\frac{1}{2} \frac{1 - x_t}{x_t} \right) \quad (2.53)$$

El valor de D_g queda determinado una vez calculamos la población conformacional del estado *trans* de acuerdo a la siguiente expresión:

$$x_t = \int_{-\pi/3}^{\pi/3} e^{-\beta u_{\text{tor}}} d\varphi \bigg/ \int_0^{2\pi} e^{-\beta u_{\text{tor}}} d\varphi \quad (2.54)$$

Obsérvese que según la aproximación de la ecuación 2.44, D_g se podría haber determinado a partir de las constantes k_t y k_g . En efecto, por comparación directa entre las ecuaciones 2.49 y 2.51, se deduce:

$$\beta D_g = \beta E_g - \frac{1}{2} \ln \frac{k_t}{k_g} \quad (2.55)$$

⁴"In the rotational isomeric state approximation each molecule, or bond, is treated as occurring in one or another of several discrete rotational states chosen to coincide with potential minimum. *Fluctuations about the minimum are ignored*. Their occurrence is not denied, however ... " Flory (1969, pg. 57). Ver también la nota al pie de la pg. 58. de la mentada referencia.

Sin embargo, empleando las ecuaciones 2.53 y 2.54 tal y como hicieran Vega *et al.* (1994) hacemos uso de la información sobre el potencial u_{tor} en todo el intervalo de φ , en lugar de emplear las propiedades locales E_g , k_t y k_g .

Una vez mostrada la plausibilidad de la aproximación RIS en el caso particular del butano, la extensión a cualquier otro hidrocarburo resulta sencilla. Consideramos que, en virtud de la profundidad de los pozos asociados al potencial torsional, la integral de configuración se puede tratar como si las moléculas se encontrasen siempre en uno de entre el conjunto *discreto* de estados en los que la energía *torsional* es un mínimo. Se supone, además, que la energía del estado *gauche* relativo al estado *trans*, E_g , se sustituye por la energía efectiva D_g , determinada de acuerdo a las ecuaciones 2.53 y 2.54, con lo que se incorporan efectivamente las diferentes fluctuaciones térmicas de los estados *trans* y *gauche*. De acuerdo a esta aproximación, el conjunto de estados conformacionales posibles se vuelve finito y está compuesto por un número total de 3^ν estados torsionales. Así pues, consideramos que el butano se encuentra en tres posibles estados, que designamos por t , g^+ y g^- ; igualmente, el pentano se encuentra en 6 posibles estados, a saber, tt , tg^+ , tg^- , g^+g^+ , g^-g^- y g^+g^- , tres de los cuales están doblemente degenerados;⁵ y así sucesivamente para los distintos alcanos.

En este contexto, la integral de configuración para un alcano que tenga un total de ν grados de libertad torsional viene dada ahora por la siguiente expresión:

$$q = \left[\left(\frac{2\pi}{\beta k_t} \right)^{1/2} \right]^\nu \sum e^{-\beta U_{\text{intra}}(i)} \quad (2.56)$$

donde la sumatoria se extiende sobre el conjunto de estados torsionales posibles, mientras que la energía intramolecular, U_{intra} , viene dada por:

$$U_{\text{intra}}(i) = n_g(i)D_g + U_{\text{dis}}(i) \quad (2.57)$$

siendo $n_g(i)$ el número de estados torsionales *gauche* del conformero i , y $U_{\text{dis}}(i)$ su correspondiente energía no-local.

De acuerdo a la expresión para q de la ecuación 2.56, el funcional de la energía libre que obtuvimos en el apartado anterior se transforma ahora en una sumatoria sobre el conjunto de estados torsionales (Vega *et al.*, 1994; Padilla y Vega, 1995; MacDowell y Vega, 1998b):

$$\frac{A[\mathbf{X}]}{Nk_B T} = \ln \rho \Lambda^3 - 1 + \beta \sum x_i U_{\text{intra}}(i) + \sum x_i \ln x_i + \frac{A_{\text{res}}[\mathbf{X}]}{Nk_B T} \quad (2.58)$$

donde x_i es la fracción molar del conformero i , \mathbf{X} es el vector de poblaciones conformacionales, formado por las fracciones molares de los distintos conformeros y la longitud

⁵Los conformeros tg^+ , tg^- y g^+g^- son estrictamente iguales a los conformeros g^+t , g^-t y g^-g^+ , respectivamente.

de onda térmica molecular contiene ahora las fluctuaciones asociadas a los grados torsionales:

$$\Lambda^{-3} = \left[\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]^n \left[\ell_0^2 \left(\frac{2\pi}{\beta k_\ell} \right)^{1/2} \right]^l \left[\sin\theta_0 \left(\frac{2\pi}{\beta k_f} \right)^{1/2} \right]^k \left[\left(\frac{2\pi}{\beta k_t} \right)^{1/2} \right]^\nu \quad (2.59)$$

En la expresión para la energía libre, Ec. 2.58, la población conformacional se determina minimizando con respecto a cada una de las fracciones molares, de tal modo que se cumpla:

$$\sum \left[\beta U_{\text{intra}}(i) + 1 + \ln x_i + \frac{1}{Nk_B T} \frac{\partial A_{\text{res}}[\mathbf{X}]}{\partial x_i} \right] dx_i = 0 \quad (2.60)$$

Es importante hacer notar, sin embargo, que no todos los componentes del vector \mathbf{X} son independientes, ya que la población conformacional está sujeta a la condición de normalización:

$$\sum x_i = 1 \quad (2.61)$$

Aunque hemos escrito estas dos ecuaciones de este modo para guardar la analogía formal con el caso más general de un continuo de estados torsionales (ver ecuaciones 2.42 y 2.43), en la práctica la minimización de la ecuación 2.58 bajo la ligadura 2.61 puede resolverse también sustituyendo 2.61 en 2.58 y minimizando con respecto a todas las fracciones molares menos una (Vega *et al.*, 1994).

2.5 Evaluación de la presión en sistemas de moléculas flexibles

Aunque la presión se puede calcular en principio mediante derivación de la energía libre, con frecuencia resulta más práctico calcularla directamente como un promedio del virial atómico, lo que proporciona una ecuación para la presión en términos de las interacciones interatómicas y la estructura del fluido.

En el caso de los fluidos monoatómicos, la ecuación del virial se emplea para calcular la presión a partir de teorías de ecuaciones integrales (McQuarrie, 1976) o mediante las técnicas de simulación molecular (Allen y Tildesley, 1987), en las que resulta más sencillo evaluar una propiedad mecánica que no una propiedad térmica como la energía libre. De acuerdo a la ecuación del virial, la presión de un fluido monoatómico viene dada por la siguiente ecuación:

$$Z = 1 - \frac{2}{3} \pi \beta \rho \int_0^\infty g(r) \frac{du}{dr} r^3 dr \quad (2.62)$$

donde Z es el factor de compresibilidad, ρ es el número de partículas por unidad de volumen, $g(r)$ es la función de distribución radial y u es el potencial interatómico. La extensión de esta ecuación a sistemas poliatómicos no resulta trivial, sin embargo, como consecuencia de la presencia de grados internos de libertad de los que dependen términos de potencial intramolecular tales como la tensión, la flexión o la torsión. De hecho, la expresión formal de la ecuación del virial depende de que se apliquen o no ligaduras sobre los potenciales intramoleculares.

Ecuación del virial en un sistema sin ligaduras

Para un modelo de alcano atomístico como el descrito en el apartado 2.1, la ecuación del virial toma una forma relativamente parecida a la ecuación del virial para sistemas monoatómicos, ya que la presión se obtiene como una suma de contribuciones pares. La diferencia es que hay que distinguir entre aquellas interacciones pares que tienen lugar entre átomos de distintas moléculas y las que tienen lugar entre átomos de la misma molécula (Honnell, Hall y Dickman, 1987):

$$\begin{aligned}
 Z = n - \frac{2}{3}\pi\beta\rho \sum_{i,j}^n \int_0^\infty g_{ij}(r) \frac{du_{dis}}{dr} r^3 dr - \frac{4\pi\beta}{3V} \sum_{i=1}^{n-1} \int_0^\infty w_{i,i+1}(r) \frac{du_{ten}}{dr} r^3 dr \\
 - \frac{4\pi\beta}{3V} \sum_{i=1}^{n-3} \sum_{j=i+3}^n \int_0^\infty w_{ij}(r) \frac{du_{dis}}{dr} r^3 dr
 \end{aligned} \quad (2.63)$$

donde g_{ij} es la función de distribución radial intermolecular que determina las correlaciones entre el centros i de una molécula y el centro j de otra; mientras que w_{ij} es la función de distribución radial intramolecular entre los centros i y j de la misma molécula. En esta ecuación, la primera integral corresponde a la contribución intermolecular a la presión, mientras que las otras dos integrales son contribuciones intramoleculares a la presión. Tal y como muestra esta ecuación, los términos de interacción de flexión y de torsión no afectan explícitamente a la presión, ya que las variables θ y φ de las que dependen no se ven afectadas como consecuencia de un cambio en el volumen del sistema. En el límite de baja densidad, las contribuciones intermoleculares son nulas, mientras que las contribuciones intramoleculares suman en total $n - 1$, con lo que la expresión reproduce el límite de gas ideal, como era de esperar.

Ecuación del virial en un sistema con ligaduras flexibles

Si procedemos como en el apartado 2.2 y aplicamos al modelo atomístico unas ligaduras flexibles sobre las distancias y ángulos de enlace, la ecuación del virial se expresa entonces de un modo bastante más complicado que en la ecuación 2.63, ya que entran en juego

correlaciones entre cuatro centros de interacción (Nezbeda, 1977):

$$Z = 1 - \frac{\beta}{6\rho V} \sum_{i,j}^n \int \varrho_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \frac{du_{\text{dis}}}{dr} \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \quad (2.64)$$

donde $\boldsymbol{\mu}_{ij}$ es un vector unitario paralelo a la línea que une los centros de interacción i y j ; $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$; y ϱ_2 es la densidad de pares moleculares, que viene dada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\varrho_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{N(N-1)}{Q} \int e^{-\beta U(\mathbf{q}^N)} \prod_{i=3}^N d\mathbf{q}_i \quad (2.65)$$

Como se puede ver, al aplicar las ligaduras flexibles la ecuación del virial se complica, apareciendo correlaciones de cuatro centros. Así mismo, la interpretación de la ecuación en términos de contribuciones inter e intramoleculares se hace imposible.

Para interpretar la ecuación del virial de un sistema con ligaduras flexibles en términos de las contribuciones inter e intramoleculares, resulta más sencillo emplear la ecuación del virial obtenida por Honnell *et al.* (1987), que es matemáticamente equivalente a la ecuación anterior, pero físicamente algo más intuitiva. Esta expresión se obtiene a partir de la ecuación 2.63 en el límite en el que la constante del potencial de tensión se hace infinitamente grande:

$$Z = 1 - \frac{2}{3} \pi \beta \rho \sum_{i,j}^n \int_0^\infty g_{ij}(r) \frac{du_{\text{dis}}}{dr} r^3 dr - \frac{\beta}{3\rho V} \sum_{i,j}^n \int \varrho_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \frac{du_{\text{dis}}}{dr} \boldsymbol{\mu}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{1i} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \quad (2.66)$$

donde \mathbf{r}_{1i} es el vector diferencia entre los vectores de coordenadas cartesianas que especifican las posiciones del primer centro de interacción de la molécula 1 y el centro i de la misma molécula. Comparando esta ecuación con la ecuación 2.63, se reconoce en la primera integral el término interatómico, que es una suma entre todos los centros de interacción de un par de moléculas. Por el contrario, la segunda integral resulta ser la contribución intramolecular, que como consecuencia de la imposición de las ligaduras flexibles se expresa en términos de correlaciones entre dos moléculas. Este sorprendente resultado no tiene una interpretación intuitiva sencilla, sino que surge como consecuencia rigurosa de largas manipulaciones algebraicas que el lector interesado puede consultar en la referencia apropiada (Honnell *et al.*, 1987).

Capítulo 3

Teorías de Perturbaciones

Introducción

Bajo el nombre de ‘teoría de perturbaciones’ subyace uno de los paradigmas del método científico: Suponemos que el comportamiento de ciertos sistemas de relativa complejidad pueden describirse en términos de otros más sencillos. No es de extrañar, por tanto, que con tal nombre se presenten un gran número de teorías de muy distinta naturaleza, aplicadas a la descripción de fenómenos diversos.

Durante mucho tiempo, sin embargo, el término que da nombre a este capítulo se escribía siempre en singular y no presentaba ambigüedad alguna al ser mencionado en el contexto de la Teoría de Líquidos. A lo sumo iba seguido de una serie de nombres propios, relacionados con la manera de tratar el sistema de referencia o la perturbación.

La teoría de perturbaciones a la que nos referimos tiene su origen en un trabajo de Zwanzig (1954) en el que se mostraba de modo genérico cómo se podía expresar la energía libre de un fluido en términos de la energía libre de un sistema de referencia y de una serie en potencias del inverso de la temperatura cuyos coeficientes estaban asociados a la estructura del propio fluido de referencia. A la sazón, este trabajo resultó puramente académico, ya que el propio Zwanzig fue incapaz de proponer un sistema de referencia adecuado que fuese bien conocido y permitiese una rápida convergencia de la serie. La aplicación práctica de esta teoría no vendría sino una década más tarde, como consecuencia de varios hitos cruciales en la historia de la Teoría de Líquidos que se produjeron casi simultáneamente.¹

Nos referimos, en primer lugar, al salto cualitativo en la descripción de la estructura de los líquidos sencillos, como consecuencia de la solución analítica de la ecuación de Ornstein-Zernike (Wertheim, 1963; Thiele, 1963) en el marco de la aproximación de

¹La siguiente introducción histórica está limitada a la impresión que han dejado en el autor distintas fuentes más o menos recientes de unos sucesos que ocurrieron antes de su nacimiento. Para una explicación más detallada de un protagonista de estos sucesos, el lector interesado puede consultar un texto de Rowlinson (1988)

Percus-Yevick (Percus y Yevick, 1958). A estos avances le seguiría algo después la famosa ecuación de Carnahan y Starling (1969) que predice con gran exactitud el factor de compresibilidad del fluido de esferas duras. Simultáneamente, las primeras simulaciones por ordenador, junto con trabajos experimentales de difusión de neutrones mostraron con claridad que la estructura de un fluido sencillo como el Argón apenas se distinguía de la de un fluido de esferas duras de diámetro apropiado. Debido a estos hallazgos, así como a trabajos teóricos de otros investigadores, se empezó a intuir que la expresión de alta temperatura de Zwanzig podría ser igualmente válida a bajas temperaturas y converger rápidamente (Longuet-Higgins y Widom, 1964).

Es así como, en el lapso de poco más de diez años se presentó de golpe el ingrediente necesario para aplicar el formalismo de la teoría de perturbaciones a un fluido real: Un sistema de referencia bien conocido con una estructura similar a la del fluido que se pretendía estudiar. Las celebres teorías de perturbaciones de Barker y Henderson (1967) y de Weeks *et al.* (1971) surgen precisamente en este contexto.² Durante las dos siguientes décadas, las ideas pioneras de estos autores se aplicarían a la descripción de distintas moléculas rígidas lineales o no lineales, siempre bajo el supuesto de que la estructura de un líquido está determinada esencialmente por las fuerzas repulsivas (Abascal *et al.*, 1981; Enciso y Lombardero, 1981; Boublik, 1987; Fischer, 1980; Vega y Lago, 1991).

La extensión a fluidos formados por moléculas flexibles presenta, sin embargo, dos importantes problemas. En primer lugar, un sistema de referencia formado por fuerzas repulsivas no resulta ya tan apropiado, puesto que las fuerzas atractivas intramoleculares pueden afectar la estructura molecular considerablemente, especialmente en moléculas muy largas, lo que repercute a su vez en una transformación de la estructura intermolecular. Por otro lado, aun suponiendo que un sistema de referencia formado por las contribuciones repulsivas del Hamiltoniano supusiese una buena descripción de la estructura del sistema completo, la determinación de la estructura y la ecuación de estado del sistema de referencia para una molécula de tal complejidad dista mucho de ser un problema sencillo. Este último punto resultó ser, de hecho, la mayor limitación a la hora de extender las teorías de perturbaciones tradicionales a fluidos de moléculas flexibles.

En esta coyuntura surge, por un camino totalmente inesperado, una nueva clase de teoría de perturbaciones que propone un sistema de referencia muy distinto al que se venía empleando, basado en la descomposición del sistema en fuerzas atractivas y repulsivas. En efecto, Wertheim (1987) y Chapman *et al.* (1988), que habían estado estudiando sistemas de esferas duras asociantes, cayeron en la cuenta de que en el límite de asociación infinita, el sistema de esferas asociantes podía convertirse en un polímero. Esta sencilla idea llevó a formular una nueva teoría de perturbaciones en la que el sistema

²La primera teoría de perturbaciones, propuesta por McQuarrie y Katz (1966) no tuvo la misma repercusión, al escoger éstos un sistema de referencia inadecuado. Igualmente, la teoría de Mansoori y Canfield (1969), anterior a la de Weeks, Chandler y Andersen cayó en desuso al no proporcionar un método sencillo para evaluar el diámetro del sistema de referencia de esferas duras.

de referencia estaba formado por un fluido de monómeros sin enlazar, mientras que la perturbación consistía en las fuerzas de asociación, de gran intensidad pero alcance muy corto. De este modo, en un momento en el que difícilmente se podría haber presagiado, surgió una nueva teoría capaz de describir muy satisfactoriamente la ecuación de estado de moléculas flexibles de varias decenas de unidades.

En este capítulo se pretenden describir los fundamentos de las dos clases de teorías de perturbaciones con las que cuenta actualmente la Termodinámica Estadística. En el primer apartado se introduce lo que hemos dado en llamar en esta tesis como la teoría ‘clásica’ de perturbaciones, en la cual se utiliza un sistema de referencia constituido esencialmente por las fuerzas repulsivas de la molécula. La más reciente teoría de perturbaciones de Wertheim, en la que el sistema de referencia lo constituye un fluido de monómeros sin potencial de asociación se describe en el siguiente apartado. Acabamos el capítulo con una comparación de las ventajas y desventajas de cada una de las teorías.

3.1 La teoría ‘clásica’ de perturbaciones

Existen varias formas de deducir la ecuación general de la teoría ‘clásica’ de perturbaciones para fluidos monoatómicos, desde la deducción más formal en términos de funcionales de la densidad (Hansen y McDonald, 1986) a las que expresan el término perturbativo como un promedio sobre la distribución canónica del fluido de referencia (McQuarrie, 1976). La extensión a fluidos moleculares no presenta serias dificultades (Gray y Gubbins, 1984; Monson y Morris, 1985; Smith y Nezbeda, 1983).

En lugar de reproducir aquí los métodos más comunes, presentamos una deducción muy sencilla, basada en el moderno concepto de que cualquier variable del Hamiltoniano tiene la misma categoría que una variable termodinámica. Esta idea ha llevado a generalizar conceptos muy arraigados en la Termodinámica Clásica, como la regla de las fases (ver, por ejemplo Vega y Monson, 1997) o las relaciones de Maxwell (Hamad, 1996), que han sido extendidas para incorporar variables microscópicas que se sitúan al mismo nivel que cualquier otra variable de estado.

Consideremos la energía libre de Helmholtz de un sistema cualquiera, expresada, como es natural, en términos de las variables de estado T y V , así como de un parámetro arbitrario, λ , del que depende la energía potencial y que dejamos de momento sin definir:

$$A = A(T, V, \lambda) \quad (3.1)$$

Como es habitual, escribimos el diferencial de la energía libre en términos de sus derivadas parciales:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \lambda} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \lambda} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{T, V} d\lambda \quad (3.2)$$

En virtud del teorema de Schwartz, las derivadas parciales cruzadas no dependen del orden en el que se aplica el operador diferencial, por lo que podemos escribir:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \lambda} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{T, V} \quad (3.3)$$

El resultado obtenido es un ejemplo de lo que hemos dado en llamar anteriormente como 'relaciones de Maxwell generalizadas'. El nombre está plenamente justificado, ya que la ecuación anterior surge al igualar las derivadas segundas cruzadas de un potencial termodinámico, exactamente del mismo modo que si hubiésemos considerado un par de variables termodinámicas ordinarias para obtener, por ejemplo, una relación entre la presión y la entropía del sistema.

Para sacarle algún partido a la relación de Maxwell obtenida, es preciso expresar las derivadas de la energía libre en términos de variables más familiares. Aplicando conceptos bien conocidos de la Termodinámica Clásica, identificamos la derivada parcial de la energía libre respecto de V a T y λ constantes con la presión del sistema, evaluada para un valor dado del parámetro λ . Así pues, la ecuación 3.3 se puede reescribir del siguiente modo:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} P_\lambda(T, V) = - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{T, V} \quad (3.4)$$

Por el contrario, para darle un significado a la derivada de A con respecto al parámetro molecular λ no nos queda más remedio que recurrir a la Termodinámica Estadística, que establece un vínculo entre las magnitudes macroscópicas (A) y las características microscópicas (λ). Partiendo de la expresión fundamental que relaciona la energía libre de Helmholtz con la función de partición,

$$\beta A(T, V, \lambda) = - \ln \mathcal{Z}_\lambda \quad (3.5)$$

y empleando las ecuaciones 2.27 y 2.28 para la propia función de partición, obtenemos para la derivada de la energía libre con respecto a λ :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{T, V} = - \int \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \lambda} \frac{e^{-\beta \mathcal{U}}}{\mathcal{Q}_\lambda} d\mathbf{q}^N \quad (3.6)$$

Llegados a este punto se hace necesario determinar la naturaleza del parámetro λ para poder obtener una relación más explícita. Con este fin, expresamos el potencial del sistema en términos de un término de referencia, independiente de λ y otro de perturbación, que depende linealmente de λ :

$$\mathcal{U}(\lambda) = \mathcal{U}_0 + \lambda \mathcal{U}_1 \quad (3.7)$$

La forma precisa que tomen los potenciales U_0 y U_1 es, de momento, totalmente arbitraria y la única imposición es que en el límite de $\lambda = 1$ la suma de ambos debe reproducir el potencial del sistema que deseamos estudiar. Sustituyendo las dos ecuaciones anteriores en la ecuación 3.6 obtenemos finalmente una expresión explícita para la derivada de la energía libre con respecto a λ :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = - \int \mathcal{U}_1 \frac{e^{-\beta \mathcal{U}}}{\mathcal{Q}_\lambda} d\mathbf{q}^N \quad (3.8)$$

Ahora bien, en el quebrado del integrando se puede reconocer la densidad de probabilidad canónica de un sistema de potencial $U(\lambda)$, con lo que podemos expresar la derivada parcial en términos del promedio del potencial de perturbación:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \langle \mathcal{U}_1 \rangle_\lambda \quad (3.9)$$

Nuestra relación de Maxwell toma entonces la forma:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} P_\lambda = - \frac{\partial}{\partial V} \langle \mathcal{U}_1 \rangle_\lambda \quad (3.10)$$

Integrando esta expresión sobre λ , obtenemos una ecuación que permite expresar la presión del sistema en términos de la presión del sistema de referencia y un término adicional de perturbaciones:

$$P_{\lambda=1} - P_{\lambda=0} = - \frac{\partial}{\partial V} \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \mathcal{U}_1 \rangle_\lambda d\lambda \quad (3.11)$$

Aunque la ecuación obtenida es exacta, no es particularmente útil ya que si dispusiésemos de un método operativo para calcular $\langle \mathcal{U}_1 \rangle_\lambda$ para cualquier valor de λ , difícilmente tendríamos necesidad alguna de emplear una teoría de perturbaciones. No queda otro remedio, llegados a este punto, que expresar $\langle \mathcal{U}_1 \rangle_\lambda$ en términos de una serie infinita en potencias de λ :

$$\langle \mathcal{U}_1 \rangle_\lambda = \langle \mathcal{U}_1 \rangle_{\lambda=0} + \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \mathcal{U}_1 \rangle_{\lambda=0} \lambda + \dots \quad (3.12)$$

Truncando esta expresión en orden cero y sustituyendo en la ecuación 3.11 obtenemos, finalmente, una relación entre las propiedades del sistema bajo estudio (caracterizado por $\lambda = 1$) y las propiedades del sistema de referencia (caracterizado por $\lambda = 0$).

$$P_{\lambda=1} - P_{\lambda=0} = - \frac{\partial}{\partial V} \langle \mathcal{U}_1 \rangle_{\lambda=0} \quad (3.13)$$

Suele ser más frecuente, sin embargo, expresar el resultado de la teoría de perturbaciones de primer orden en términos de la energía libre. Integrando la ecuación anterior sobre el volumen, se obtiene:

$$A^{\text{res}}(\rho) - A_0^{\text{res}}(\rho) = \langle \mathcal{U}_1 \rangle_0(\rho) - \langle \mathcal{U}_1 \rangle_0(\rho = 0) \quad (3.14)$$

Hasta este momento, no se ha hecho ninguna precisión al respecto de la naturaleza del sistema de referencia. Sin embargo puede resultar útil recalcar que si se elige el sistema de referencia apropiadamente, de tal modo que contenga *todas* las interacciones *intramoleculares*, el último término de la derecha en la ecuación 3.14 se anula, ya que las interacciones intermoleculares en el límite de baja densidad son necesariamente nulas. En esta tesis hemos adoptado esta convención, por otra parte, aparentemente original (Vega, MacDowell y Padilla, 1996; MacDowell y Vega, 1998b; MacDowell, Vega y López-Rodríguez, 1999; Vega, MacDowell y López-Rodríguez, 1999), de tal modo que nuestra expresión final para la energía residual es:

$$\frac{\beta A^{\text{res}}}{N} = \frac{\beta A_0^{\text{res}}}{N} + \sum_{i,j} \frac{\beta \rho}{2} \int u_1(r_{ij}) g_0(r_{ij}) d\mathbf{r}_{ij} \quad (3.15)$$

donde hemos expresado el promedio de la energía de perturbación en términos de una suma sobre los centros de interacción que consituyen la molécula, siendo $u_1(r_{ij})$ el potencial de perturbación asociado a cada par de centros de interacción y $g_0(r_{ij})$ la correspondiente función de correlación del sistema de referencia.

3.2 Un nuevo enfoque perturbativo: La teoría de Wertheim

La aplicación de la teoría de asociación de Wertheim (1984a,b, 1986a,b) al caso de la asociación completa con el fin de obtener una ecuación de estado para polímeros la desarrollaron simultáneamente el propio Wertheim (1987) y Chapman *et al.* (1988). Sin embargo, el formalismo empleado por Wertheim resulta poco familiar en el ámbito de la química-física. Su razonamiento es esencialmente matemático y resulta difícil vislumbrar el significado físico de sus aproximaciones. Por este motivo, presentamos aquí una deducción del resultado fundamental de la teoría de Wertheim basado en un trabajo posterior de Zhou y Stell (1992) que resulta formalmente más sencillo y físicamente más intuitivo.

3.2.1 Definiciones Preliminares

Consideremos un fluido monodisperso de N polímeros, consituido por un conjunto de n monómeros cada uno. Supongamos, además, que los monómeros no enlazados de la

molécula, así como los monómeros pertenecientes a distintas moléculas, interaccionan mediante un potencial de referencia, u_0 , mientras que los monómeros adyacentes de una misma molécula interaccionan además mediante un potencial asociativo, Φ , que garantiza la integridad de los enlaces que mantienen unidos los monómeros del polímero. Este potencial asociativo es tal que su acción se anula más allá de una distancia interatómica bien definida. Si dos monómeros originalmente adyacentes llegasen a separarse más allá de esta distancia, se consideraría que el enlace que los unía se ha roto, perdiéndose la identidad química de la molécula. En la práctica, ésto se podría evitar si el potencial asociativo resultase ser infinitamente fuerte.

Alternativamente, se podría considerar una mezcla asociativa multicomponente formada por n especies diferentes, digamos, A , B , C , etc., cada una de las cuales interacciona con miembros de su propia especie y con los de las restantes mediante el potencial u_0 . Además de estas interacciones, el potencial asociativo Φ es responsable de la asociación entre monómeros del tipo A con monómeros del tipo B , monómeros del tipo B con monómeros del tipo C y así sucesivamente. De modo más conciso, suponemos que tiene lugar una reacción de asociación de la forma:

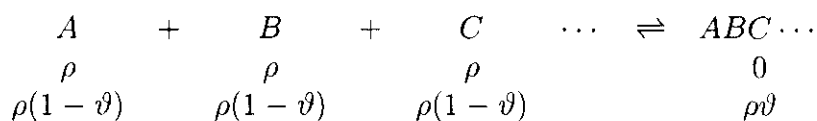


Al ser el potencial asociativo un potencial par, el único requisito necesario para considerar al complejo ' $ABC \dots$ ' como un n -mero es que cada uno de los pares de monómeros adyacentes se encuentre dentro del intervalo de alcance del potencial asociativo. Parece claro, pues, que en el caso de que semejante mezcla se preparase en composición equimolar y se produjese asociación completa se obtendría un sistema idéntico al descrito en el párrafo anterior. Aunque desde un punto de vista físico el límite de asociación completa se alcanza para un pozo de potencial de profundidad infinita, en lo que sigue resultará útil considerar que el pozo de potencial asociativo tiene un valor arbitrario finito. El sistema se compone entonces de una mezcla de monómeros sueltos y n -meros cuya composición depende de la intensidad del potencial asociativo.

Considerando la similitud entre los dos sistemas descritos —el formado por n -meros y la mezcla multicomponente en el límite de asociación completa— parece plausible la posibilidad de obtener una ecuación de estado del fluido de n -meros estudiando el comportamiento de la mezcla asociativa. Con este fin, obtendremos una expresión para la energía libre en función del grado de asociación de la mezcla. A continuación deduciremos una relación entre el grado de asociación y la estructura del sistema e introduciremos una serie de aproximaciones para las correlaciones de n -cuerpos. Finalmente, consideraremos el límite de asociación completa, de donde resultará una ecuación de estado para el fluido de n -meros.

3.2.2 La reacción de asociación

Consideremos un sistema asociativo como el descrito anteriormente, que se prepara inicialmente mezclando en proporciones iguales los monómeros puros, de tal modo que hay N monómeros de cada especie en el interior de un volumen V , mientras que la densidad de cada especie es ρ . Pasado suficiente tiempo, el sistema alcanza un estado de equilibrio en el que una fracción de los monómeros de cada especie se asocia para formar n -meros. Si llamamos a esta fracción ϑ , entonces la concentración restante de monómeros sin enlazar de cada especie viene dada por $\rho(1 - \vartheta)$, mientras que, de acuerdo a la estequiometría de la reacción, la concentración de n -meros será $\rho\vartheta$. Esquemáticamente, podemos describir el proceso del siguiente modo:



Evidentemente, el número de n -meros formados es $V\rho\vartheta = N\vartheta$, mientras que el número de monómeros sin enlazar de cada una de las especies es $N(1 - \vartheta)$. Teniendo esto en cuenta, la energía de Helmholtz del sistema, $A = G - pV$, se puede expresar del modo siguiente:

$$A(\vartheta) = \sum_{i=1}^n N(1 - \vartheta)\mu_i(\vartheta) + N\vartheta\mu_{n\text{-mer}}(\vartheta) - P(\vartheta)V \quad (3.17)$$

En lo que sigue, emplearemos un número del 1 a n para identificar cada una de las n especies. De acuerdo a esta convención, en la ecuación anterior μ_i representa el potencial químico de la especie i en la mezcla de composición ϑ .

Antes de proseguir, es importante recalcar que la composición de la mezcla está determinada por el potencial de asociación, de tal modo que dependiendo de la profundidad del pozo asociativo cambia la composición. Ahora bien, en la ecuación anterior hemos considerado un sistema de monómeros que interaccionan mediante un potencial de referencia u_0 , y un potencial asociativo responsable de la formación de n -meros. Consideremos ahora un fluido de referencia constituido por monómeros que interaccionan únicamente a través del potencial u_0 . En tal caso, resulta más conveniente expresar la energía libre del sistema en términos del potencial químico de los monómeros únicamente. Por simplicidad, denominaremos esta energía libre como $A(\vartheta = 0)$, si bien desde un punto de vista estrictamente geométrico podrían llegar a formarse n -meros ocasionalmente, aún en ausencia de un potencial de asociación.

$$A(\vartheta = 0) = \sum_{i=1}^n N\mu_i(\vartheta = 0) - P(\vartheta = 0)V \quad (3.18)$$

La energía libre del sistema de asociación medida en relación al sistema de referencia viene dada entonces por,

$$\frac{\Delta A}{N} = \sum_{i=1}^n [\mu_i(\vartheta) - \mu_i(\vartheta = 0)] + \vartheta [\mu_{n-\text{mer}}(\vartheta) - \sum_{i=1}^n \mu_i(\vartheta)] - [P(\vartheta) - P(\vartheta = 0)] \frac{V}{N} \quad (3.19)$$

Esta ecuación se puede simplificar invocando a la condición de equilibrio químico de la mezcla asociativa, según la cual:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i(\vartheta) - \mu_{n-\text{mer}}(\vartheta) = 0 \quad (3.20)$$

Sustituyendo la expresión anterior en la Ec. 3.19, obtenemos:

$$\frac{\Delta A}{N} = \sum_{i=1}^n [\mu_i(\vartheta) - \mu_i(\vartheta = 0)] - [P(\vartheta) - P(\vartheta = 0)] \frac{V}{N} \quad (3.21)$$

Expresemos ahora el potencial químico de cada uno de los componentes en términos de una contribución ideal y otra residual:

$$\mu_i(\vartheta) = \mu_i^{\text{id}}(\vartheta) + \mu_i^{\text{res}}(\vartheta) = \mu_i^0 + k_B T \ln \rho_i(\vartheta) + \mu_i^{\text{res}}(\vartheta) \quad (3.22)$$

Introduciendo esta expresión para el potencial químico en la Ec. 3.21, se obtiene:

$$\frac{\Delta A}{N} = k_B T \ln \prod_{i=1}^n \frac{\rho_i(\vartheta)}{\rho_i(\vartheta = 0)} + \sum_{i=1}^n [\mu_i^{\text{res}}(\vartheta) - \mu_i^{\text{res}}(\vartheta = 0)] - [P(\vartheta) - P(\vartheta = 0)] \frac{V}{N} \quad (3.23)$$

Si ahora recordamos que $\rho_i(\vartheta) = \rho(1 - \vartheta)$ y $\rho_i(\vartheta = 0) = \rho$, resulta finalmente:

$$\frac{\Delta A}{N} = nk_B T \ln(1 - \vartheta) + \sum_{i=1}^n [\mu_i^{\text{res}}(\vartheta) - \mu_i^{\text{res}}(\vartheta = 0)] - [P(\vartheta) - P(\vartheta = 0)] \frac{V}{N} \quad (3.24)$$

Esta es una ecuación exacta que expresa la diferencia de energía libre entre el sistema asociativo (que contiene ϑN n-meros) y el sistema de referencia, formado por monómeros sin enlazar. Tal y como la hemos presentado podría parecer de muy poca utilidad, ya que es una función de diversas variables desconocidas, tales como ϑ , $\mu_i^{\text{res}}(\vartheta)$ y $P(\vartheta)$. Sin embargo, veremos a continuación que en el límite de baja densidad esta ecuación es función del grado de asociación únicamente y que a su vez, el grado de asociación se puede expresar en términos de funciones de correlación de n-cuerpos. En una aproximación posterior, las correlaciones de n-cuerpos del fluido asociativo se expresarán en términos de las correlaciones de n-cuerpos del fluido de referencia de monómeros sin enlazar. Finalmente, invocando una aproximación de superposición, expresaremos las correlaciones de n-cuerpos en términos de correlaciones de dos cuerpos, con lo que obtendremos una expresión para la presión que depende nada más que de propiedades conocidas del fluido de referencia.

3.2.3 La reacción de asociación en el límite de baja densidad

En el límite de baja densidad, la ecuación de estado del fluido asociativo dependerá sólo del número total de partículas que contiene, $N(\vartheta)$:

$$\frac{PV}{k_B T} = N(\vartheta) \quad (3.25)$$

$N(\vartheta)$ se puede obtener sencillamente sumando el número de partículas de cada especie:

$$N(\vartheta) = \sum_{i=1}^n N(1 - \vartheta) + N\vartheta = nN(1 - \vartheta) + N\vartheta \quad (3.26)$$

Por otro lado, el número de partículas del sistema sin asociar es $N(\vartheta = 0) = nN$. Por lo tanto, la diferencia de presión entre el sistema de monómeros sin enlazar y el sistema con asociación ϑ es:

$$\Delta P(\vartheta) \frac{V}{N} = -k_B T \vartheta (n - 1) \quad (3.27)$$

Utilizando esta expresión y considerando que, por definición, el potencial químico residual se anula en el límite de baja densidad, la ecuación 3.24 se transforma, dando:

$$\frac{\Delta A}{k_B T N} = n \ln(1 - \vartheta) + \vartheta (n - 1) \quad (3.28)$$

Esta es una ecuación exacta para la diferencia de energía libre en el límite de baja densidad. Aplicando la relación fundamental que relaciona la presión de un sistema con su energía libre,

$$\frac{P}{\rho} = \rho \frac{\partial A}{\partial \rho} \quad (3.29)$$

se obtiene una ecuación exacta para la diferencia de presión en el límite de baja densidad:

$$\frac{\Delta P}{k_B T \rho} = \rho \frac{\vartheta(1 - n) - 1}{1 - \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial \rho} \quad (3.30)$$

Obsérvese que aunque esta ecuación es válida en el límite de baja densidad, es diferente a la ecuación 3.27, que es la expresión exacta para un gas ideal. Esta aparente paradoja se dilucida al considerar que el modelo de gas ideal no permite variaciones de la constante de equilibrio con la densidad del sistema, mientras que la ecuación 3.30, que puede considerarse una aproximación de orden superior, sí contempla esta posibilidad.

Aunque, como ya hemos comentado, la ecuación 3.30 es válida en el límite de baja densidad, en lo sucesivo consideraremos que esta expresión se puede emplear en todo el intervalo de densidades. Bajo esta aproximación, obtendremos una ecuación de estado para el sistema asociativo si conseguimos expresar el grado de asociación en términos de propiedades conocidas. Finalmente, llevando dicha ecuación al límite de asociación completa (es decir, para $\vartheta = 1$) obtendremos el resultado deseado: Una ecuación de estado para el fluido de n -meros.

3.2.4 Relación entre el grado de asociación y la estructura del fluido

Expresión para el grado de asociación en términos del potencial químico residual de los componentes

En primer lugar, consideremos la constante de equilibrio de la reacción, definida como la razón entre la concentración de los productos y los reactivos:

$$K = \frac{\vartheta \rho}{(1 - \vartheta)^n \rho^n} \quad (3.31)$$

La conexión entre la constante de equilibrio y la termodinámica del proceso se puede obtener expresando los potenciales químicos de cada uno de los componentes como en la ecuación 3.22 y sustituyendo en la condición de equilibrio químico, Eq. 3.20. Después de una serie de sencillas manipulaciones algebraicas se obtiene la siguiente expresión para la constante de equilibrio:

$$k_B T \ln K + \mu_{n\text{-mer}}^0 - \sum_{i=1}^n \mu_i^0 + \mu_{n\text{-mer}}^{\text{res}}(\vartheta) - \sum_{i=1}^n \mu_i^{\text{res}}(\vartheta) = 0 \quad (3.32)$$

Esta ecuación se puede simplificar notablemente si consideramos que en el límite de baja densidad, el potencial químico residual se anula. Como consecuencia de esto, la constante de equilibrio en el límite de baja densidad, K_0 , viene dado por la siguiente ecuación:

$$k_B T \ln K_0 = \sum_{i=1}^n \mu_i^0 - \mu_{n\text{-mer}}^0 \quad (3.33)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación 3.32 se obtiene finalmente una sencilla ecuación para la constante de equilibrio en términos del potencial químico residual de los componentes de la mezcla:

$$k_B T \ln \frac{K}{K_0} = \sum_{i=1}^n \mu_i^{\text{res}}(\vartheta) - \mu_{n\text{-mer}}^{\text{res}}(\vartheta) \quad (3.34)$$

Expresión de la estructura del fluido en términos de los potenciales químicos residuales de los componentes

Con el fin de relacionar la estructura del fluido con los potenciales químicos residuales de la mezcla (es decir, monómeros de tipo A , B , C , etc. y n -meros), consideremos el ciclo termodinámico de la figura 3.1.

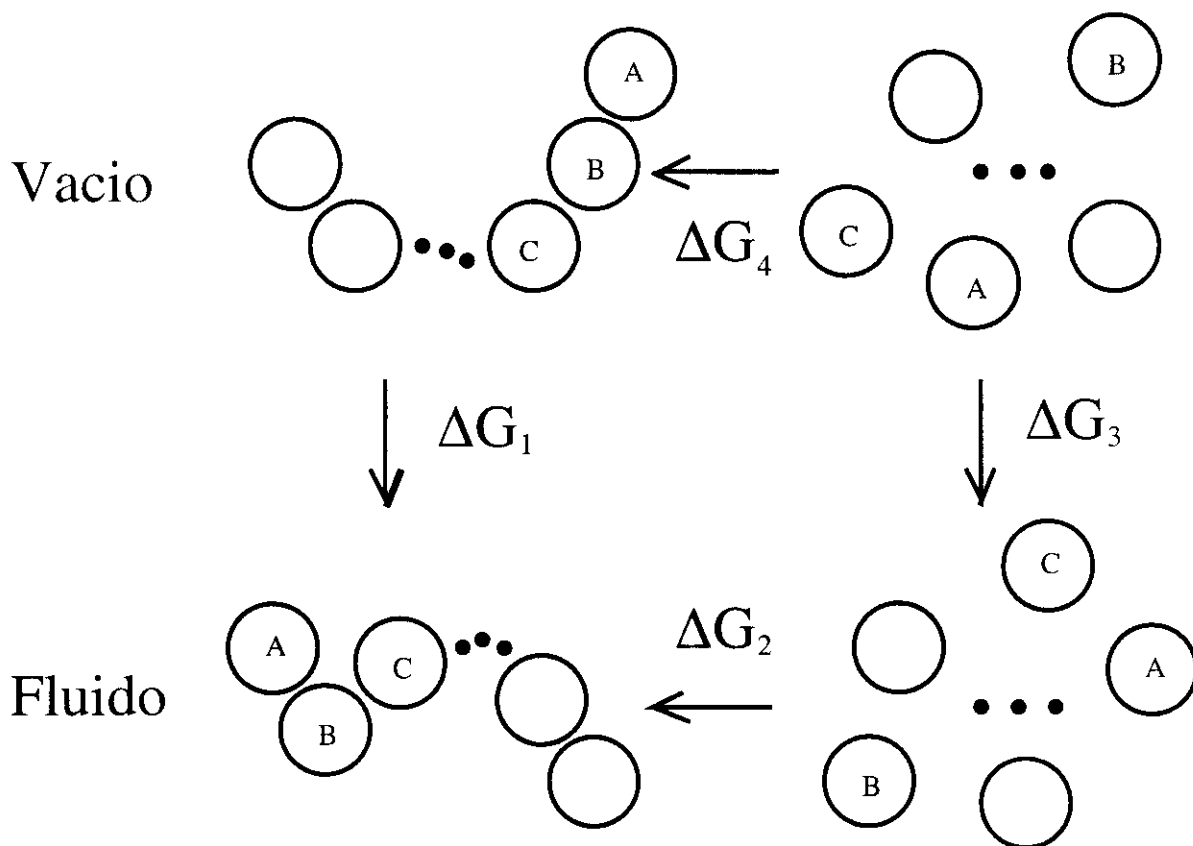


Figura 3.1: Ciclo termodinámico empleado para relacionar la estructura de una mezcla multicomponente con sus potenciales químicos residuales. En la primera etapa se disuelve un n-mero aislado en la mezcla multicomponente. En la segunda etapa se acerca un conjunto de n monómeros descorrelacionados hasta formar un complejo compatible con la geometría del n-mero. En la tercera etapa se disuelven monómeros aislados (tomados del 'vacio') en el fluido. La cuarta etapa es idéntica a la segunda, con la salvedad de que el proceso se produce en el vacio.

En la primera etapa del ciclo, un n -mero aislado se disuelve en la mezcla multicomponente de grado de asociación ϑ . Inicialmente, la energía de Gibbs total es la suma de la energía libre del n -mero aislado, $G_{n\text{-mer}}$ y la energía libre de la mezcla, $G_{\text{mix}}(\vartheta)$. Una vez disuelto el n -mero en la mezcla multicomponente, la energía libre resultante es $G_{\text{mix}+n\text{-mer}}$. El cambio en la energía libre es, por tanto:

$$\Delta G_1 = G_{\text{mix}+n\text{-mer}} - G_{\text{mix}} - G_{n\text{-mer}} \quad (3.35)$$

En el límite termodinámico, la diferencia $G_{\text{mix}+n\text{-mer}} - G_{\text{mix}}$ es igual al potencial químico del n -mero en la mezcla, mientras que $G_{n\text{-mer}}$ se puede considerar como el potencial químico del n -mero en el vacío (es decir, la diferencia en energía libre entre un sistema con un único n -mero y otro vacío). De acuerdo a estos argumentos, queda claro que la energía libre asociada al primer paso del ciclo es:

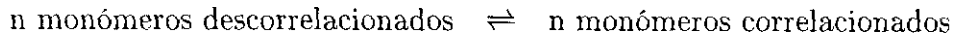
$$\Delta G_1 = \mu_{n\text{-mer}}^{\text{res}}(\vartheta) \quad (3.36)$$

En una segunda etapa, n monómeros descorrelacionados de tipo A , B , C , etc. disueltos en la mezcla se aproximan de tal modo que el complejo $ABC \cdots$ resultante forma uno de entre los posibles conformeros del n -mero, digamos, por ejemplo, tal que los vectores distancia entre B y A ; C to B ; etc., son \mathbf{r}_{12} , \mathbf{r}_{23} , etc., respectivamente. Este evento ocurrirá de acuerdo a una densidad de probabilidad que viene dada por la función de correlación de n -cuerpos de la mezcla, $\rho^n g(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}, \dots, \mathbf{r}_{n-1,n})$. La densidad de n -meros en el sistema se obtiene como una integral de esta función sobre todas las configuraciones de n -cuerpos compatibles con la geometría del n -mero:

$$\rho_{n\text{-mer}} = \rho^n \int_v \cdots \int_v g(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}, \dots, \mathbf{r}_{n-1,n}) d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{23} \cdots d\mathbf{r}_{n-1,n} \quad (3.37)$$

donde v es el volumen definido por el alcance del potencial asociativo (es decir, cualesquiera dos monómeros cuyo vector distancia esté en el interior de este volumen se supone que están enlazados).

El proceso de formación de n -meros a partir de un conjunto de n monómeros descorrelacionados se puede considerar como una reacción química de la forma:



Como ha mostrado Friedman (1985), tal ecuación está caracterizada por una constante de equilibrio de la forma $K_{eq} = \rho_{n\text{-mer}}/\rho^n$. Esta constante se puede expresar en términos de la función de correlación de n -cuerpos del siguiente modo:

$$K_{eq} = \frac{\rho^n \Delta}{\rho^n} \quad (3.38)$$

donde Δ viene dado por:

$$\Delta = \int_v \cdots \int_v g(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}, \dots, \mathbf{r}_{n-1,n}) d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{23} \cdots d\mathbf{r}_{n-1,n} \quad (3.39)$$

Como en cualquier proceso químico, la energía libre del sistema se puede escribir en términos de la constante de equilibrio:

$$\Delta G = \Delta G_2 + k_B T \ln K_{eq} \quad (3.40)$$

Cuando el sistema alcanza el equilibrio, $\Delta G = 0$, con lo que se obtiene, finalmente:

$$\Delta G_2 = -k_B T \ln \Delta \quad (3.41)$$

Utilizando argumentos similares a los empleados para la caracterización de la primera y segunda etapas del ciclo se obtiene que la energía de las restantes etapas es:

$$\Delta G_3 = \sum_{i=1}^n \mu_i^{\text{res}}(\vartheta) \quad (3.42)$$

$$\Delta G_4 = -k_B T \ln \Delta_0 \quad (3.43)$$

Donde Δ_0 es la integral de la Ec. 3.39 evaluada a densidad nula.

El balance energético neto del ciclo se puede escribir como:

$$\Delta G_1 + \Delta G_4 = \Delta G_3 + \Delta G_2 \quad (3.44)$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.36, 3.41, 3.42, 3.43 en dicho balance de energía, se obtiene la expresión que relaciona la estructura del fluido con los potenciales químicos residuales de los componentes de la mezcla:

$$k_B T \ln \frac{\Delta}{\Delta_0} = \sum_{i=1}^n \mu_i^{\text{res}}(\vartheta) - \mu_{n-\text{mer}}^{\text{res}}(\vartheta) \quad (3.45)$$

Mediante un método más formal, Smith, Nezbeda, Strnad, Triska, Labik y Malijevsky (1998) ha obtenido recientemente una expresión similar para el caso particular de potenciales de asociación con un alcance infinitamente corto. En la deducción mostrada aquí, por el contrario, nos hemos basado en el ciclo termodinámico de Zhou y Stell (1992), lo que nos ha permitido extender el resultado de Smith *et al.* (1998) para el caso de potenciales de asociación con alcance finito. Para el caso particular de dímeros, esta ecuación fue empleada por Boublik (1986), Labik, Malijevsky y Nezbeda (1987) Labik y Smith (1988) para estimar la función cavidad de esferas duras a partir de expresiones conocidas para los potenciales químicos.

Expresión del grado de asociación en términos de la estructura del fluido

Sustituyendo la ecuación 3.34 en la ecuación 3.45 se concluye que la constante de equilibrio está relacionada con la función de correlación de n-cuerpos de la mezcla asociativa de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{K}{K_0} = \frac{\Delta}{\Delta_0} \quad (3.46)$$

Utilizando ahora la expresión de K en términos del grado de asociación (Ec. 3.31), se obtiene la ecuación que relaciona el grado de asociación con la estructura del sistema:

$$\frac{\vartheta}{(1 - \vartheta)^n \rho^{n-1}} = \frac{K_0}{\Delta_0} \Delta \quad (3.47)$$

3.2.5 La ecuación de estado

Previamente obtuvimos una ecuación aproximada para la presión en términos del grado de asociación de la mezcla (Ec. 3.30). La derivada del grado de asociación que aparecía en dicha ecuación se puede obtener ahora a partir de la ecuación 3.47:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \rho} = \frac{1 - \vartheta}{\rho} \cdot \frac{(n - 1)\vartheta + \rho \vartheta \frac{\partial \ln \Delta}{\partial \rho}}{1 + \vartheta(n - 1)} \quad (3.48)$$

La sustitución de este resultado en la ecuación 3.30 nos conduce a una expresión para la diferencia entre la presión de la mezcla asociativa y el fluido de monómeros sin enlazar. Esta expresión depende nada más que del grado de asociación y de la función de correlación de n-cuerpos del sistema asociativo:

$$\frac{\Delta P}{k_B T \rho} = -\vartheta \left(n - 1 + \rho \frac{\partial \ln \Delta}{\partial \rho} \right) \quad (3.49)$$

Llevando ahora esta ecuación al límite de asociación completa, lo que físicamente corresponde a incrementar la profundidad del pozo del potencial asociativo infinitamente, podemos llegar a una ecuación para la presión del fluido de n-meros medida en relación a la presión del fluido de monómeros sin enlazar. Tal ecuación, sin embargo, se expresaría en términos de la función de correlación de n-cuerpos del sistema asociativo, de la que depende el parámetro Δ . Desgraciadamente, la descripción de funciones de correlación de tal orden está actualmente fuera del alcance de la Termodinámica Estadística. Para obtener una expresión práctica, resultará necesario hacer alguna aproximación adicional que nos permita expresar la función de correlación de n-cuerpos en términos de la función de correlación par.

Desacoplamiento de las correlaciones de n-cuerpos

Con el fin de simplificar el problema de las correlaciones de n-cuerpos, vamos a invocar a la llamada aproximación de superposición lineal, que describe las correlaciones de n-cuerpos en términos de $n - 1$ funciones de correlación de dos cuerpos:

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}, \dots, \mathbf{r}_{n-1,n}) = g^{(2)}(\mathbf{r}_{12})g^{(2)}(\mathbf{r}_{23}) \cdots g^{(2)}(\mathbf{r}_{n-1,n}) \quad (3.50)$$

Donde $g^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ denota la función de correlación par de monómeros de tipo A con monómeros de tipo B en la mezcla multicomponente de monómeros asociativos, $g^{(2)}(\mathbf{r}_{23})$ denota la función de correlación par de monómeros de tipo B con monómeros de tipo C y así sucesivamente. Aún así, estas funciones de correlación resultan difíciles de evaluar en la práctica. Con el fin de simplificar todavía más el problema, consideremos una cualquiera de estas funciones de correlación, por ejemplo, $g^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$, en el límite de densidad nula:

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}; \rho = 0) = \exp(-\beta[u_0(\mathbf{r}_{12}) + \Phi(\mathbf{r}_{12})]) \quad (3.51)$$

Como se ve, en este límite la función de correlación par puede expresarse en términos de la función de correlación par de un sistema de referencia sin potencial asociativo, $g_0^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$, multiplicada por el factor de Boltzmann del potencial asociativo:

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}; \rho = 0) = g_0^{(2)}(\mathbf{r}_{12}; \rho = 0) \exp(-\beta\Phi(\mathbf{r}_{12})) \quad (3.52)$$

Obsérvese que implícita en esta ecuación subyace la identidad entre las funciones de correlación indirecta del fluido asociativo y el fluido de referencia, que es exacta en el límite de baja densidad.

Utilizando la aproximación de superposición lineal para las correlaciones de n-cuerpos y suponiendo que la ecuación precedente es válida a cualquier densidad, la integral Δ se simplifica considerablemente, dando:

$$\Delta = \delta^{n-1} \quad (3.53)$$

donde δ se define como:

$$\delta = \int_v g_0^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \exp(-\beta\Phi(\mathbf{r}_{12})) d\mathbf{r}_{12} \quad (3.54)$$

Una ecuación de estado para el n-mero en términos de la termodinámica y la estructura de los monómeros

Como consecuencia de las aproximaciones realizadas para describir la función de correlación de n-cuerpos, estamos ahora en disposición de escribir una expresión para la presión del fluido de n-meros en términos de las propiedades del fluido de referencia. En

efecto, considerando el límite de asociación completa, $\vartheta = 1$, y sustituyendo la ecuación 3.53 en la ecuación 3.49 obtenemos finalmente el siguiente resultado:

$$\frac{\Delta P}{k_B T \rho} = -[n - 1] \left[1 + \rho \frac{\partial \ln \delta}{\partial \rho} \right] \quad (3.55)$$

Añadiendo la contribución del fluido de referencia a ambos miembros de la ecuación, obtenemos una ecuación para el factor de compresibilidad del fluido de n -meros:

$$Z_{n\text{-mer}} = nZ_0 - (n - 1) \left[1 + \rho \frac{\partial \ln \delta}{\partial \rho} \right] \quad (3.56)$$

donde Z_0 es el factor de compresibilidad del fluido de referencia evaluado en términos de la densidad de monómeros del fluido de n -meros. Se trata de una ecuación notable, en el sentido de que permite expresar las propiedades de un fluido polimérico en términos de las propiedades de un fluido de monómeros únicamente.

En el caso más simple se puede ignorar la dependencia de la función de distribución radial con la densidad. Bajo estas condiciones, resulta una sencillísima ecuación de estado que no depende nada más que de la ecuación de estado del monómero y del grado de polimerización, ya que en el marco de esta aproximación a lo *van-der-Waals*, $\partial \ln \delta / \partial \rho = 0$. Nikitin, Pavlov y Popov (1997) ha explorado esta posibilidad empleando sencillas ecuaciones cúbicas para describir el comportamiento del fluido de referencia y ha encontrado un comportamiento cualitativamente igual al que se obtiene cuando δ se evalúa exactamente.

3.2.6 Comparación con la teoría de asociación de Wertheim

Los argumentos empleados para demostrar la plausibilidad de la ecuación 3.56 tienen un carácter relativamente intuitivo y están inspirados en consideraciones de carácter físico. Por otro lado, la teoría original desarrollada por Wertheim está basada en una formulación formal de carácter matemático que emplea técnicas de resumación de grafos y permite una mayor generalidad. A continuación, comparamos el resultado final de la teoría de Wertheim con el presentado aquí y mostramos que ambos son idénticos en el límite de asociación completa.

En la teoría de asociación de Wertheim, el factor de compresibilidad del fluido polimérico es:

$$Z_{n\text{-mer}} = nZ_0 - (n - 1) \left[1 + \rho \frac{\partial \ln \kappa}{\partial \rho} \right] \quad (3.57)$$

donde κ viene dado por:

$$\kappa = \int_v g_0^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) [\exp(-\beta \Phi(\mathbf{r}_{12})) - 1] d\mathbf{r}_{12} \quad (3.58)$$

En el límite de asociación completa, Φ debe tener un pozo de profundidad infinita, de tal modo que prácticamente en todo el intervalo de alcance del potencial de asociación el factor de Boltzmann es infinitamente mayor que la unidad. En tales circunstancias, κ y δ son iguales y la ecuación 3.57 es idéntica a la ecuación 3.56. La diferencia formal entre una y otra expresión está relacionada con las distintas definiciones del grado de asociación asociadas a cada uno de los dos tratamientos. En el tratamiento que hemos mostrado a lo largo de esta sección, hemos supuesto que incluso en ausencia del potencial asociativo el grado de asociación puede ser no nulo, como consecuencia de la formación fortuita de n -meros. Por el contrario, en la teoría de Wertheim el grado de asociación se mide en relación al de un sistema sin potencial asociativo. En tal caso, el grado de asociación del fluido de referencia es necesariamente nulo.

Antes de acabar este apartado, resumamos primero las aproximaciones que han sido empleadas para llegar a la ecuación 3.56:

1. Se ha supuesto que la diferencia entre la energía libre del fluido de n -meros y el fluido de referencia toma la misma forma que la correspondiente expresión en el límite de baja densidad.
2. Se han desacoplado las correlaciones de n -cuerpos en $n - 1$ funciones de correlación par empleando una aproximación de superposición lineal.
3. Se ha supuesto que la función de correlación indirecta entre pares de monómeros asociativos es igual a la función de correlación indirecta de un sistema de monómeros sin potencial asociativo.

3.3 Comparación entre la teoría clásica y la teoría de Wertheim

En los apartados anteriores hemos visto dos métodos alternativos para la determinación de las propiedades termodinámicas de los fluidos. En la teoría clásica, se obtiene una expresión exacta (Ec. 3.11) que relaciona la presión del sistema bajo estudio con la presión de un sistema de referencia repulsivo y con el promedio de la energía media del potencial de perturbación. En la teoría de Wertheim, por el contrario, se propone una relación exacta para la energía libre del sistema, medida en relación con un sistema de referencia formado por monómeros sin asociar (Ec. 3.24). En ninguno de los dos casos pueden resolverse las expresiones exactas, ya que precisan una información que de conocerse, harían innecesarios ambos formalismos. El mérito de estas dos ecuaciones es que sugieren la posibilidad de obtener expresiones aproximadas para la termodinámica del sistema a partir de información conocida del sistema de referencia—el de moléculas con interacciones repulsivas, en un caso; el de monómeros sin potencial asociativo, en el otro.

En la teoría de perturbaciones clásica, se hace un desarrollo en series de Taylor de la energía promedio del potencial de perturbación, $\langle U_1 \rangle_\lambda$, y se expresan los coeficientes de dicha serie en términos de las propiedades del sistema de referencia. Actualmente, la rápida convergencia de la serie es generalmente admitida para el caso de modelos moleculares rígidos (Barker y Henderson, 1976), de tal modo que si el sistema de referencia contiene la parte repulsiva del potencial de interacción, el truncamiento de la serie de $\langle U_1 \rangle_\lambda$ en orden cero u orden uno es suficiente. La convergencia de la serie para moléculas flexibles, en las que la estructura intramolecular está fuertemente acoplada con la estructura intermolecular, está mucho menos documentada, aun que hay ciertas evidencias de que, si bien se pueden producir cambios intramoleculares significativos, éstos tienen poco efecto sobre la estructura intermolecular (Almarza *et al.*, 1990; Tillman *et al.*, 1997; Toxvaerd, 1997). En particular, en una reciente tesina (Labaig, 1999) dirigida y codirigida por el director y autor de esta tesis, respectivamente, se observó cómo la serie del virial de dos sistemas con iguales interacciones *intermoleculares* pero muy distintas interacciones *intramoleculares*—es decir, con muy distinta forma molecular—convergía a valores muy similares de la presión, aun cuando los distintos coeficientes del virial eran bien diferentes. Esta observación sugiere la idea de que la presión viene determinada por la estructura local en torno a los monómeros que constituyen la molécula y que la estructura global, del orden del radio de giro de la molécula tiene menor importancia.

En la teoría de Wertheim, se desconocen las expresiones para la presión y el potencial químico de la molécula necesarios en la ecuación 3.24, que es lo que realmente se busca, y se hace la aproximación de que la expresión exacta en el límite de baja densidad es apropiada para cualquier densidad. Así mismo, es necesario aproximar la función de correlación de n -cuerpos del sistema asociativo en términos de $n - 1$ funciones de correlación par, que a su vez se expresan aproximadamente a partir de la función de correlación par del sistema de referencia. Al contrario que en el caso de la teoría de perturbaciones clásica, las aproximaciones mencionadas no han sido estudiadas en detalle. Sin embargo, Escobedo y de Pablo (1995) han mostrado que la teoría de Wertheim implica cierta aproximación para el potencial químico de exceso de los n -meros en términos del potencial químico de los monómeros y que dicha aproximación es bastante razonable para el caso particular de modelos de esferas duras tangentes.

En cualquier caso, y supuesta la bondad de las aproximaciones realizadas, ambas teorías presentan ciertas limitaciones que es importante subrayar.

En el caso de la teoría clásica, la viabilidad del enfoque perturbativo está condicionada al conocimiento de la termodinámica y la estructura del sistema de referencia. Este problema, que en la actualidad está satisfactoriamente resuelto para el caso de fluidos monoatómicos e incluso, con algo menos de precisión, para moléculas rígidas, representa en la actualidad una importante dificultad para el caso de moléculas flexibles. Una de las contribuciones más importantes de esta tesis es mostrar que la ecuación modificada de Wertheim que proponemos constituye un excelente descripción de la ecuación de estado de modelos de referencia realistas para alcanos, tanto lineales como ramificados. Por el

contrario, la descripción de la estructura del sistema de referencia presenta mayores dificultades, aunque no es descartable la posibilidad de emplear ecuaciones integrales como la RISM de Chandler y Andersen (1972) —que ya utilizaran Enciso, Alonso, Almarza y Bermejo (1989b) para describir el butano— la PRISM (Curro y Schweizer, 1987) —utilizada para describir el polietileno— o algunas otras posibilidades basadas en la extensión del formalismo de Born-Green-Yvon (Attard, 1995) o Kirkwood (Gan y Eu, 1995) a sistemas moleculares. La gran ventaja de este método perturbativo es que el sistema de referencia ya incorpora todos los detalles de la estructura química de las moléculas, tales como la interpenetración entre los monómeros que las constituyen, los ángulos de enlace entre trios de monómeros consecutivos o características más complejas como los potenciales torsionales y los efectos de volumen excluido.

En el caso de la teoría de Wertheim, por el contrario, la implementación de la contribución perturbativa para el caso de homopolímeros formados por esferas tangentes no presenta apenas dificultades y se reduce a un problema de teoría de líquidos sencillos (ver por ejemplo Gil-Villegas *et al.* (1997); Davies, Gil-Villegas y Jackson (1999); MacDowell, Müller, Vega y Binder (2000)), ya que la única información requerida es la ecuación de estado y la estructura del sistema de monómeros sin asociar. Como ventaja adicional está la posibilidad de incluir *todas* las fuerzas dispersivas en el sistema de referencia (Chapman, 1990), lo que incorpora de modo natural la capacidad del sistema para condensarse, característica que no está incluida en el sistema de referencia repulsivo de la teoría clásica. Sin embargo, buena parte de la sencillez de la teoría de Wertheim está relacionada con la clase de modelos relativamente sencillos para la cual se aplica, que no es otra que la de n -meros constituidos por monómeros tangentes. Aunque en principio existe la posibilidad de ir añadiendo las distintas características químicas—ángulos de enlace, potenciales torsionales—ésto exigiría el empleo de funciones de correlación de tres, cuatro y más cuerpos, lo que en la actualidad presenta serias dificultades, por el momento insuperables. Más importante que la limitación a la hora de incorporar las correlaciones intramoleculares mencionadas es la imposibilidad—al menos por el momento—de extender la teoría de Wertheim al caso de modelos en los que las esferas estén interpenetradas, en lugar de ser tangentes. En tal caso, la aproximación consistente en suponer que la ecuación 3.24 es válida para cualquier densidad deja de ser apropiada y la teoría no proporciona ya buenos resultados.

Como veremos más adelante (capítulo 7), en esta tesis hemos llegado a una solución de compromiso. Por un lado, introducimos una modificación empírica en la teoría de Wertheim que permite describir de modo satisfactorio la ecuación de estado de sistemas formados por las interacciones repulsivas de modelos realistas de alcanos (ver capítulo 6). A continuación, utilizamos esta ecuación de estado, llamada ecuación modificada de Wertheim (MW) para describir la termodinámica del sistema de referencia en el marco de una teoría de perturbaciones clásica, en la que el término perturbativo se describe mediante una aproximación de campo medio.

Capítulo 4

Simulación por el Método de Monte Carlo

Introducción

Los fundamentos de la Termodinámica Estadística están ya muy bien establecidos desde hace tiempo y en la mayoría de los casos es posible relacionar las propiedades macroscópicas del sistema bajo consideración con sus características microscópicas; bien a través de la función de partición, bien como el valor de una variable mecánica promediada sobre una función de densidad de probabilidad. En principio, por tanto, la estimación de las propiedades termodinámicas mediante la mecánica estadística no es más que un problema metodológico que requiere simplemente de grandes conocimientos matemáticos. Sin embargo, salvo en contadas ocasiones, no es posible resolver analíticamente los problemas así formulados mediante ningún método matemático conocido. En estas circunstancias, solo quedan, aparentemente, dos rutas a seguir. La más directa consiste en recurrir a la “fuerza bruta”, estimando el resultado de la solución formal mediante un método numérico más o menos apropiado.¹ Esta estrategia, que con el suficiente poder de cálculo podría proporcionar una solución arbitrariamente próxima al resultado exacto constituye el llamado método de *Simulación Molecular*. Otra ruta, más indirecta, consiste en intentar ir más allá de la formulación formal del problema, transformándola a base de manipulaciones matemáticas y aproximaciones físicamente razonables, hasta dar con una relación que sea abordable mediante los métodos matemáticos conocidos. Esencialmente, ésta sería la ruta teórica, alguno de cuyos caminos fue descrito en el capítulo 3.

Los métodos de simulación se dividen fundamentalmente en el método de Dinámica Molecular y el Método de Monte Carlo. En el primero, se simulan las trayectorias del conjunto de moléculas que componen el sistema mediante la solución numérica de las

¹Como veremos, esta ruta exige algo más que simple fuerza bruta.

ecuaciones de Newton. Las propiedades relevantes se calculan entonces como un promedio temporal de las propiedades mecánicas adecuadas. El método de Monte Carlo, por el contrario, es algo menos realista, ya que se limita a muestrear al azar un conjunto de configuraciones representativas del sistema, sin que haya en principio ninguna relación dinámica entre unas y otras. En modo figurado, el método de Dinámica Molecular produce una película, mientras que el método de Monte Carlo genera un taco de fotogramas desordenados, escogidos al azar de entre todos los fotogramas de la película (es precisamente este carácter aleatorio lo que le confiere al método su nombre).

Queda claro, por tanto, que el método de Monte Carlo no proporciona información Dinámica sobre el sistema. Sin embargo, cuando se estudian nada más que propiedades estáticas, como es el caso de este trabajo, el método de Monte Carlo suele ser preferible. El motivo es que el muestreo del espacio configuracional suele producirse de un modo más eficiente. Este enunciado, que es generalmente válido, cobra mayor valor en el caso de la simulación de moléculas flexibles, donde 1) los fenómenos dinámicos se producen al nivel de varias escalas temporales de distintos órdenes de magnitud y 2) la superficie de energía potencial está formada por mínimos separados entre sí por grandes barreras de potencial. El primer punto implica que para estudiar mediante Dinámica Molecular fenómenos que pueden afectar significativamente la termodinámica del sistema, como sería, por ejemplo, un cambio conformacional importante desde un estado $t \cdots t$ a otro $g^+ \cdots g^+$, es necesario considerar con detalle la dinámica de, por ejemplo, los ángulos de enlace, la cual no tiene apenas ningún efecto sobre la termodinámica. Así mismo, el segundo punto implica la necesidad de calcular la dinámica del sistema en el interior de un mínimo de potencial durante largo rato antes de conseguir superar la barrera de potencial y poder muestrear adecuadamente los restantes mínimos, en principio, igualmente representativos.

Por el contrario, el método de Monte Carlo permite congelar los grados de libertad asociados a movimientos muy localizados (por ejemplo, la flexión de un ángulo de enlace) sin que ésto tenga efecto sobre grados de libertad menos restringidos (como la torsión). Igualmente, la posibilidad de realizar movimientos sin ninguna base física, permite generar cambios conformacionales relativamente grandes en un solo paso, desplazando el sistema de un mínimo a otro de su potencial sin mayores dificultades.

En este capítulo se explican los fundamentos del método de Monte Carlo (MC), que ha sido utilizado profusamente en esta tesis para el cálculo de distintas propiedades, tanto de moléculas aisladas (capítulo 5) como de sistemas densos (capítulo 6). El enfoque es bastante general, sin entrar en detalles metodológicos que se explican en los distintos Apéndices y en otras referencias especializadas (Allen y Tildesley, 1987; Frenkel y Smit, 1996).

En la primera sección se hace una introducción a la integración de Monte Carlo en general; en la segunda sección se expone una generalización del algoritmo de Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller y Teller (1953), enfocado como un procedimiento genérico para el muestreo de variables aleatorias a partir de una densidad de probabilidad

cualquiera. A continuación, se discuten algunos detalles de dicho método en más profundidad, aunque siempre manteniendo en lo posible la generalidad en las explicaciones. Seguidamente, se aplican los resultados de las secciones precedentes para determinar las reglas que rigen la “dinámica” del método de Monte Carlo en los colectivos NVT y NPT. Finalmente, se cierra el capítulo con una explicación sobre los métodos utilizados en esta tesis para muestrear las conformaciones de moléculas flexibles

4.1 El método de integración de Monte Carlo

Como es sabido, la propiedad clave en la Termodinámica Estadística es la función de partición. Sin embargo, en la práctica la integración sobre los momentos no supone un gran problema (ver apartado 2.2) con lo que el cálculo se centra esencialmente en la determinación de la Integral de Configuración:

$$Q \propto \int_{\Omega} e^{-\beta u} d\Gamma$$

Desafortunadamente, la resolución numérica de esta integral constituye un problema inabordable para cualquier modelo realista de potencial. Esto es debido, en primer lugar, a la elevadísima dimensionalidad de la integral, del orden del número de moléculas del sistema y en segundo lugar a las grandes discontinuidades que presenta el integrando, lo que obliga a hacer un muestreo muy fino del espacio configuracional. Sin embargo, aun suponiendo que cada dirección del espacio Ω se divudiese en nada más que, por ejemplo, diez intervalos y que el sistema estuviese constituido por un modesto número de 256 moléculas monoatómicas, sería necesario evaluar el integrando un número total de $10^{3 \cdot 256}$ veces, lo que supone un coste computacional fuera del alcance de cualquier ordenador actual.

Debido a esta dificultad, los métodos de simulación se resignan generalmente al cálculo de propiedades mecánicas tales como la presión, la energía interna, etc.² Así pues, si f es la densidad de probabilidad del colectivo bajo estudio y J una propiedad mecánica genérica, se trata de calcular integrales de la forma:

$$\langle J \rangle = \int_{\Omega} J f d\Gamma \quad (4.1)$$

El método de Monte Carlo más elemental consiste en resolver esta integral haciendo uso del teorema del valor medio. En efecto, según este teorema, podemos escribir:

$$\langle J f \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} J f d\Gamma \quad (4.2)$$

²De modo más concreto, una propiedad mecánica se define como cualquier propiedad que depende de las coordenadas, y los momentos y posiblemente, del tiempo.

Sustituyendo la ecuación anterior en la Ec.4.1, resulta entonces que $\langle J \rangle$ se puede calcular aproximadamente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\langle J \rangle = \Omega \langle Jf \rangle \approx \frac{\Omega}{M} \sum_i^M J(\Gamma_i) f(\Gamma_i) \quad (4.3)$$

donde $\langle Jf \rangle$ ha sido sustituido por su promedio aproximado, evaluado a partir de un conjunto, $\{\Gamma_i\}$, de M puntos muestreados al azar sobre el espacio Ω .

El método expuesto no es, sin embargo, apropiado para el cálculo de la clase de promedios típicos de la Termodinámica Estadística. El motivo es que la función de densidad de probabilidad típica de un colectivo termodinámico es discontinua, tomando valores muy grandes en ciertas regiones localizadas y valores prácticamente nulos en el resto del espacio configuracional. Estas fuertes discontinuidades resultan en una gran incertidumbre en el valor de $\langle J \rangle$. En efecto, el error asociado a la evaluación de $\langle J \rangle$ está relacionado con la varianza del promedio aproximado de $\langle Jf \rangle$, que viene dado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$S = \frac{1}{M} \sum_i^M [J_i f_i - \langle Jf \rangle]^2 \quad (4.4)$$

Considerando que la función f es nula en la mayor parte del espacio configuracional, una gran parte de las muestras tomadas resultarán en una contribución a la varianza ¡del mismo orden de magnitud que el propio promedio!

Una manera de resolver este problema es recurrir al método de *muestreo significativo*,³ en el que los puntos Γ_i del espacio Ω no se muestrean al azar, sino que se escogen de acuerdo a la densidad de probabilidad f . En este caso, y suponiendo que f está normalizada, se puede estimar $\langle J \rangle$ a partir de la siguiente ecuación:

$$\langle J \rangle = \frac{1}{M} \sum_i^M J(\Gamma_i) \quad (4.5)$$

La incertidumbre en la evaluación de la integral está entonces asociada a la varianza de $\langle J \rangle$:

$$S = \frac{1}{M} \sum_i^M [J_i - \langle J \rangle]^2 \quad (4.6)$$

Considerando que, generalmente, las variables mecánicas son propiedades considerablemente más suaves que la función de densidad de probabilidad, el error cometido en la estimación de $\langle J \rangle$ mediante el método de muestreo significativo será relativamente

³Conocido en Inglés con el término de "importance sampling".

pequeño, ya que al ser J una función suave, las diferencias $J_i - \langle J \rangle$ serán a su vez pequeñas, contribuyendo relativamente poco al valor acumulado de S . El secreto de este método consiste en muestrear precisamente aquellas regiones del espacio que son significativas, ignorando aquellas que tienen una probabilidad despreciable de ocurrir.

Queda, pues, claro, que el método de muestreo significativo es deseable en todos aquellos casos en los que la función de densidad de probabilidad es una función con grandes discontinuidades. Sin embargo, el muestreo de puntos al azar de acuerdo a una densidad de probabilidades no es un asunto trivial, y mucho menos en el caso de la Termodinámica Estadística, en el que se dispone de una expresión formal para f que es difícilmente computable. En efecto, la función de densidad de probabilidad del colectivo canónico, por poner un ejemplo, es:

$$f_{\text{NVT}} = \frac{e^{-\beta U}}{\int_{\Omega} e^{-\beta U} d\Gamma} \quad (4.7)$$

El denominador de esta ecuación resulta ser la propia integral de configuración, cuyo cálculo, como ya se comentó anteriormente, es un problema inabordable. De hecho, si se conociese un método satisfactorio para la evaluación de la integral de configuración, no habría necesidad alguna de determinar las propiedades termodinámicas mediante métodos de simulación.

Parecería por tanto que al introducir el método de muestreo significativo se ha reformulado el problema inútilmente. En la próxima sección se verá que realmente es posible diseñar un método para muestrear puntos a partir de una densidad de probabilidad sin necesidad de que esté normalizada o en el caso particular de la Termodinámica Estadística, sin necesidad de conocer la Integral de Configuración.

4.2 El método de muestreo significativo de Metropolis, Rosembluth, Rosembluth, Teller y Teller

En el método de Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller y Teller (1953), se escoge un punto inicial, \mathbf{X} del espacio configuracional de acuerdo a una distribución más o menos arbitraria, ϕ_0 . A continuación, se introduce la densidad de probabilidad condicionada, $K(\mathbf{Y}|\mathbf{X})$, que determina la probabilidad de transición del estado \mathbf{X} al estado \mathbf{Y} , de tal modo que $K(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) d\mathbf{Y}$ es la probabilidad de alcanzar el entorno del punto \mathbf{Y} cuando el sistema está en el entorno del punto \mathbf{X} . Al multiplicar $K(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) d\mathbf{Y}$ por la probabilidad de encontrar el sistema en un entorno de \mathbf{X} , se obtiene la probabilidad neta de alcanzar el entorno del punto \mathbf{Y} desde el entorno del punto \mathbf{X} . Sumando esta probabilidad, $K(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) d\mathbf{Y} \phi_0(\mathbf{X}) d\mathbf{X}$ sobre todos los estados iniciales, se obtiene la distribución ϕ_1 ,

que resulta de aplicar la función $K(\mathbf{Y}|\mathbf{X})$ sobre la distribución ϕ_0 :

$$\phi_1(\mathbf{Y}) = \int_{\Omega} K(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) \phi_0(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \quad (4.8)$$

La aplicación sucesiva de la probabilidad de transición un número indefinido de veces, i , genera una serie de funciones, ϕ_i . La idea del método consiste en buscar la forma de la densidad de probabilidad de transición, K , que permita transformar cualquier distribución inicial en una densidad de probabilidad que tienda asintóticamente a f , de tal modo que,

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \phi_i = f \quad (4.9)$$

Una vez conseguido este objetivo, las siguientes aplicaciones de K producen un conjunto de estados muestreados de acuerdo a la probabilidad f .

Para determinar la forma que debe tener K , consideremos su aplicación sobre la distribución $\phi_i(\mathbf{Y})$ para dar $\phi_{i+1}(\mathbf{Y})$. Por un lado, el efecto de K será el de transformar cierto número de estados \mathbf{X} en estados \mathbf{Y} , de acuerdo a la densidad $K(\mathbf{Y}|\mathbf{X})\phi_i(\mathbf{X}) d\mathbf{X}$. Por otro lado, parte de los estados que estén en el entorno de \mathbf{Y} se transformarán en nuevos estados, de acuerdo a la densidad $K(\mathbf{X}|\mathbf{Y})\phi_i(\mathbf{Y}) d\mathbf{X}$. Sumando cada una de estas contribuciones a la función ϕ_i se obtiene:

$$\phi_{i+1}(\mathbf{Y}) = \phi_i(\mathbf{Y}) + \int_{\Omega} K(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) \phi_i(\mathbf{X}) d\mathbf{X} - \int_{\Omega} K(\mathbf{X}|\mathbf{Y}) \phi_i(\mathbf{Y}) d\mathbf{X} \quad (4.10)$$

Para que esta ecuación sea compatible con la ecuación 4.8, basta con imponer la condición de normalización sobre la probabilidad de transición, $K(\mathbf{X}|\mathbf{Y})$:

$$\int_{\Omega} K(\mathbf{X}|\mathbf{Y}) d\mathbf{X} = 1 \quad (4.11)$$

Sustituyendo este resultado en la segunda integral de la ecuación 4.10, se obtiene, en efecto:

$$\phi_{i+1}(\mathbf{Y}) = \int_{\Omega} K(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) \phi_i(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \quad (4.12)$$

ya que la densidad de probabilidad $\phi_i(\mathbf{Y})$ puede sacarse fuera de dicha integral.

La ventaja de la ecuación 4.10 es que permite mostrar que una vez alcanzado el límite en el que $\phi_i = f$, la aplicación de K deja a la función f inalterada con tan sólo imponer que las dos integrales de la derecha se anulen mutuamente, de acuerdo a lo que se ha dado en llamar la condición de *balance detallado*:

$$K(\mathbf{Y}|\mathbf{X})f(\mathbf{X}) = K(\mathbf{X}|\mathbf{Y})f(\mathbf{Y}) \quad (4.13)$$

La clave del método de Metropolis *et al.* es precisamente esta ecuación. Al imponer la condición de balance detallado, aparece la distribución f a ambos lados, de tal modo que se puede determinar la probabilidad de transición a partir del cociente de f determinado en dos puntos diferentes, con lo que resulta innecesario conocer el valor preciso de la constante de normalización de la distribución.

En la práctica, $K(\mathbf{Y}|\mathbf{X})$ se determina en dos etapas. En una primera etapa se introduce una densidad de probabilidad tentativa, $T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})$, de acuerdo a la cual se propone una transición del estado \mathbf{X} al estado \mathbf{Y} . Esta transición tentativa⁴ se acepta entonces de acuerdo a una probabilidad de aceptación, $A(\mathbf{Y}|\mathbf{X})$, que se determina de tal modo que se obedezca la condición de balance detallado. Así pues, tenemos:

$$K(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) = T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})A(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) \quad (4.14)$$

La condición de balance detallado implica entonces que

$$T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})A(\mathbf{Y}|\mathbf{X})f(\mathbf{X}) = T(\mathbf{X}|\mathbf{Y})A(\mathbf{X}|\mathbf{Y})f(\mathbf{Y}) \quad (4.15)$$

Despejando, se obtiene:

$$A(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) = A(\mathbf{X}|\mathbf{Y}) \frac{T(\mathbf{X}|\mathbf{Y})f(\mathbf{Y})}{T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})f(\mathbf{X})} \quad (4.16)$$

La ventaja de esta división es que A es estrictamente una probabilidad (y no una densidad de probabilidad como T). De este modo, se puede imponer arbitrariamente

$$A(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) = 1 \quad \text{si} \quad \frac{T(\mathbf{X}|\mathbf{Y})f(\mathbf{Y})}{T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})f(\mathbf{X})} \geq 1 \quad (4.17)$$

La condición de balance detallado exige entonces que

$$A(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) = \frac{T(\mathbf{X}|\mathbf{Y})f(\mathbf{Y})}{T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})f(\mathbf{X})} \quad \text{si} \quad \frac{T(\mathbf{X}|\mathbf{Y})f(\mathbf{Y})}{T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})f(\mathbf{X})} < 1 \quad (4.18)$$

Generalmente, la regla de aceptación descrita en las dos ecuaciones anteriores se suele escribir del siguiente modo, más conciso:

$$A(\mathbf{Y}|\mathbf{X}) = \min \left(1, \frac{T(\mathbf{X}|\mathbf{Y})f(\mathbf{Y})}{T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})f(\mathbf{X})} \right) \quad (4.19)$$

Es importante resaltar que la condición de balance detallado (Ec.4.13) no proporciona información alguna al respecto de la probabilidad de transición para el caso particular en el que $\mathbf{Y} = \mathbf{X}$. En efecto, en tal caso dicha ecuación no es nada más que una identidad trivial sin ninguna utilidad. Por este motivo, el esquema recién ilustrado

⁴Conocida en habla inglesa con el término de "underlying distribution".

para la evaluación de la probabilidad de transición en términos de una densidad de probabilidad tentativa y una probabilidad de aceptación no se puede emplear como método para evaluar $K(\mathbf{X}|\mathbf{X})$. Realmente, la probabilidad de ‘permanencia’ no se llega a evaluar explícitamente nunca a lo largo de una simulación de Monte Carlo, sino que queda determinada implícitamente como la suma de las probabilidades de rechazo $(1 - A(\mathbf{Y}|\mathbf{X}))$ de las transiciones tentativas:

$$\lim_{d\mathbf{X} \rightarrow 0} K(\mathbf{X}|\mathbf{X}) d\mathbf{X} = \int T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})(1 - A(\mathbf{Y}|\mathbf{X})) d\mathbf{Y} \quad (4.20)$$

Esta consideración, que no tiene importancia alguna cuando las variables muestreadas son continuas, resulta crucial si se consideran variables discretas, en cuyo caso la probabilidad tentativa no debe incluir como uno de los posibles estados de llegada al propio estado de partida.

Estrictamente hablando, en el método desarrollado originalmente por Metropolis *et al.* (1953) se consideró únicamente la distribución de probabilidad canónica, mientras que la densidad de transición tentativa empleada fue una función uniforme y por tanto simétrica. Consecuentemente, la probabilidad de aceptación estaba determinada únicamente por el cociente entre los factores de Boltzman del estado actual y el estado tentativo. La generalización del algoritmo propuesto por dichos autores y su formalización actual, considerablemente más potente, fue desarrollada con posterioridad. Este apartado está basado en la formulación de Kalos y Whitlock (1986), que contiene el método de Metropolis *et al.* como caso particular, a la vez que deja el camino abierto para la extensión del método original a distintos colectivos, así como a casos en los que la distribución tentativa está sesgada y permite seleccionar *a priori* regiones energéticamente favorecidas.

4.3 Muestreo eficiente de la distribución tentativa

En la sección anterior hemos descrito un método genérico para el muestreo de variables aleatorias a partir de una densidad de probabilidad no normalizada. En dicho método se propone un cambio tentativo del sistema de acuerdo a una distribución elegida arbitrariamente, que se ha dado en llamar la distribución tentativa, T . Una vez propuesto un nuevo estado tentativo, se utilizaba la regla de aceptación descrita en la ecuación 4.19 para determinar si dicho estado es o no representativo de la densidad de distribución bajo estudio.

En principio, la distribución tentativa se puede escoger con total arbitrariedad, siempre y cuando se cumpla la condición de balance detallado reflejada en la ecuación 4.15. Esto quiere decir que para cualquier par de estados, \mathbf{X} e \mathbf{Y} con probabilidad finita de ocurrir, conectados por una probabilidad tentativa $T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})$ finita es necesario que la probabilidad tentativa en la dirección contraria, $T(\mathbf{X}|\mathbf{Y})$ sea también finita.

A pesar de esta gran libertad para escoger la distribución tentativa, la elección apropiada de T resulta decisiva para el buen funcionamiento del método. La propuesta de nuevos estados tentativos demasiado alejados del estado original suele resultar en una aceptación muy baja de los mismos; mientras que la propuesta de nuevos estados demasiado cercanos al estado original, si bien resulta en una alta aceptación restringe el estudio a un pequeño subconjunto del espacio configuracional en torno al punto original. Ambos casos resultan en el muestreo de un conjunto de estados altamente correlacionados entre sí, con la consiguiente merma en la calidad de los promedios evaluados.

En la mayoría de las aplicaciones prácticas, el muestreo del espacio configuracional se realiza a base de cambios que involucran nada más que un pequeño subconjunto del total de grados de libertad del sistema; por ejemplo, todos o algunos de los grados de libertad de una sola molécula. En lo que sigue, ceñiremos el estudio precisamente a esta clase de cambios, que es la más frecuente con diferencia y la única que se ha contemplado en esta tesis.⁵ En tal caso, el estado \mathbf{X} representa un conjunto de vectores moleculares, \mathbf{q} , formados por el conjunto de coordenadas generalizadas de la molécula:

$$\mathbf{X} = (\mathbf{q}_1^o, \dots, \mathbf{q}_l^o, \dots, \mathbf{q}_N^o) \quad (4.21)$$

donde el superíndice 'o' denota que el estado \mathbf{X} es un estado original del sistema, previo a la aplicación de la distribución tentativa. Al restringir los cambios tentativos a una única molécula, por ejemplo la designada por el índice 'l', el estado propuesto, \mathbf{Y} se puede describir entonces como:

$$\mathbf{Y} = (\mathbf{q}_1^o, \dots, \mathbf{q}_l^n, \dots, \mathbf{q}_N^o) \quad (4.22)$$

donde el superíndice 'n' sobre el vector \mathbf{q}_l denota el hecho de que \mathbf{q}_l representa ahora un estado nuevo, de carácter tentativo, que puede o no ser aceptado. Dadas estas definiciones, y considerando que en lo sucesivo solo se tratarán cambios de un estado a otro que afectan a nada más que una molécula, se designará a la densidad de probabilidad tentativa del estado \mathbf{X} al estado \mathbf{Y} como $T(\mathbf{q}_l^n | \mathbf{q}_l^o)$ o para abreviar, $T(n|o)$; dándose por supuesto que $T(\mathbf{Y}|\mathbf{X})$ es nula para cualquier otra transición que involucre el cambio de los grados de libertad de más de una molécula.

4.3.1 Empleo de distribuciones tentativas simétricas

En el supuesto más sencillo, la distribución tentativa empleada es independiente tanto del estado tentativo como del original. Así pues, si se expresa el estado de la molécula

⁵ Actualmente el diseño de métodos que permitan proponer cambios simultáneos de todos los grados de libertad del sistema es un área activa de investigación, ya que se ha puesto de manifiesto la dificultad de muestrear sistemas poliméricos densos a base de cambios restringidos a una sola molécula (Leontidis, Forrest, Widmann y Suter, 1995).

afectada por el cambio en términos de su estado original,

$$\mathbf{q}_l^n = \mathbf{q}_l^o + \Delta \mathbf{q} \quad (4.23)$$

se propone una distribución tentativa que resulta de muestrear $\Delta \mathbf{q}$ uniformemente en el interior de un subespacio Ψ , asociado a los grados de libertad de la molécula. En tal caso, la distribución tentativa se expresa de acuerdo a la ecuación:

$$T(\mathbf{n}|\mathbf{o}) = \begin{cases} \frac{1}{N} \frac{1}{\psi} & \text{si } \Delta \mathbf{q} \in \Psi \\ 0 & \text{si } \Delta \mathbf{q} \notin \Psi \end{cases} \quad (4.24)$$

donde ψ es el volumen asociado al subespacio Ψ . En esta ecuación, el factor $1/N$ está relacionado con el hecho de que el cambio se realiza sobre una molécula escogida al azar sobre el total de N moléculas, mientras que el factor de $1/\psi$ corresponde al hecho de que una vez escogida la molécula sobre la cuál se hace el cambio tentativo, se escoge su estado equiprobablemente dentro de un subespacio Ψ centrado en torno a \mathbf{q}_l^o .

Si el espacio Ψ tiene un centro de simetría, de tal modo que se cumpla la proposición matemática que se enuncia a continuación:

$$\forall \Delta \mathbf{q} \in \Psi \Rightarrow -\Delta \mathbf{q} \in \Psi \quad (4.25)$$

entonces la distribución tentativa es simétrica con respecto al intercambio de argumentos, cumpliéndose que:

$$T(\mathbf{q}_l^n|\mathbf{q}_l^o) = T(\mathbf{q}_l^o|\mathbf{q}_l^n) \quad (4.26)$$

Teniendo esto en consideración, la probabilidad de aceptación (Ec.4.19) se expresa entonces de acuerdo a la siguiente ecuación, válida para cualquier clase de distribución tentativa que sea simétrica:

$$A(\mathbf{n}|\mathbf{o}) = \min \left(1, \frac{f(\mathbf{n})}{f(\mathbf{o})} \right) \quad (4.27)$$

Esta clase de regla de aceptación fue la que utilizaron originalmente Metropolis *et al.* (1953) y es la que se ha utilizado desde entonces con más frecuencia. La distribución tentativa simétrica-uniforme descrita anteriormente tiene la ventaja de que es bastante sencilla de aplicar. Sin embargo, a medida que el sistema se hace más complejo y esta sujeto a potenciales más localizados, el muestreo resultante puede llegar a ser muy poco efectivo. En particular, para el caso de moléculas flexibles en fase condensada el método resulta muy ineficiente, ya que la probabilidad de proponer un cambio que tenga una probabilidad de aceptación significativa se vuelve demasiado pequeña.

4.3.2 Empleo de distribuciones tentativas asimétricas: El método de sesgo configuracional

Como ya se ha comentado anteriormente, el uso de una distribución tentativa simétrica para el muestreo de moléculas flexibles y sistemas de alta complejidad resulta en general muy poco efectiva. Durante mucho tiempo, ésto resultó una limitación insuperable y el único método de simulación que se empleó para esta clase de sistemas fue el de la Dinámica Molecular, cuyas ventajas e inconvenientes han sido descritos en la introducción a este capítulo.

Desde comienzos de la última década, sin embargo, la situación ha cambiado drásticamente, gracias al desarrollo de la técnica de *Sesgo Configuracional* (CB), conocida en inglés con el nombre de *Configurational Bias*. Esta técnica fue propuesta originalmente como un método para el cálculo del potencial químico de polímeros en red por Siepmann (1990). Posteriormente, se desarrolló el método como técnica de muestreo para polímeros en red, dentro del marco del colectivo NVT (Siepmann y Frenkel, 1992). Algo más tarde, de Pablo *et al.* (1992) aplicaron el método al continuo, sin entrar en consideraciones formales sobre su validez. Simultáneamente, Frenkel *et al.* (1991) extendieron el método propuesto por Siepmann al continuo, empleándolo bien como método para el cálculo del potencial químico, bien como técnica para el muestreo en el colectivo NVT. Estos autores mostraron que la aplicación al continuo es exacta si se introduce el concepto algo abstracto de *balance super-detallado*, una extensión de la condición de balance detallado. Desde entonces, se ha hecho uso profuso de esta técnica, siendo de destacar su extensión al Colectivo de Gibbs (Laso, de Pablo y Suter, 1992; Siepmann *et al.*, 1993; Smit *et al.*, 1995) y al colectivo Gran Canónico (Smit, 1995).

En el método de sesgo configuracional se muestrean los grados de libertad de una molécula flexible mediante el crecimiento secuencial de varios de los monómeros que la componen, escogiéndose las posiciones de dichos monómeros de tal modo que se favorezcan las regiones de baja energía. Esencialmente, se utiliza una distribución tentativa sesgada, que favorece la creación de cadenas con alta probabilidad de ocurrir. El sesgo introducido mediante la distribución tentativa se elimina utilizando la regla de aceptación enunciada en la ecuación 4.19.

Para concretar, considérese la energía total del sistema, \mathcal{U} , expresada como dos términos independientes. Uno, $\mathcal{U}(\mathbf{q}^{N-1})$, representa la energía de un conjunto de $N - 1$ moléculas, mientras que otro, $U(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1})$ se atribuye a la energía que resulta de la interacción de la molécula restante con todas las demás, incluida también su propia energía intramolecular:

$$\mathcal{U}(\mathbf{q}^N) = \mathcal{U}(\mathbf{q}^{N-1}) + U(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1}) \quad (4.28)$$

Con el fin de producir un nuevo estado de acuerdo a una distribución simétrica, se escogería al azar una nueva conformación de la molécula independientemente de la posición de las restantes $N - 1$ moléculas (ver ecuación 4.24). Esta desconsideración hacia dichas

moléculas resulta generalmente en configuraciones tentativas con muy baja probabilidad de aceptación, en las que la molécula muestreada solapa con sus vecinas.

Idealmente, la forma de evitar este problema consistiría en muestrear la molécula en cuestión de acuerdo a su propia densidad de probabilidad, que en el caso de la distribución Canónica vendría dada por la siguiente ecuación:

$$p(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1}) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1})} d\mathbf{q}}{\int e^{-\beta U(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1})} d\mathbf{q}} \quad (4.29)$$

donde los argumentos de p denotan que se trata de una probabilidad que es función del vector \mathbf{q} y que además depende paramétricamente de la disposición de las $N - 1$ restantes moléculas.

En la práctica, tal posibilidad resulta inviable en la mayoría de los casos. Sin embargo, existe cierto caso especial en el que la determinación de dicha probabilidad se simplificaría notablemente. En efecto, si la energía $U(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1})$ pudiese representarse en términos de pequeñas contribuciones dependientes de una sola variable cada una, la probabilidad p se descompondría en un conjunto de factores independientes. En tal caso, y suponiendo que las funciones de una sola variable se pudiesen evaluar fácilmente, se podría proponer la función p como una distribución tentativa de la forma:

$$T(n|o) = \prod t_i(n|o) \quad (4.30)$$

donde $t_i(n|o)$ serían distribuciones tentativas para cada uno de los grados independientes.

El método de sesgo configuracional está basado en cierta medida en este caso ideal. Cada uno de los fragmentos de la cadena se muestrea de acuerdo a una distribución que le es propia y la distribución tentativa de la molécula es el producto de dichas distribuciones. A diferencia del caso ideal, cada una de las distribuciones tentativas depende paramétricamente del resultado del muestreo de los fragmentos anteriores, como consecuencia de la no separabilidad de los términos energéticos de la molécula.

Generalmente, la energía total de la molécula se puede representar como una suma acumulada de las energías de cada uno de los m fragmentos que la componen:

$$U(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1}) = u_1(\mathbf{b}_1) + u_2(\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_1) + \cdots + u_m(\mathbf{b}_m, \mathbf{b}_{m-1}, \dots, \mathbf{b}_1) \quad (4.31)$$

donde \mathbf{b}_i es el vector de coordenadas generalizadas que determina la posición del fragmento i relativa a la posición de los $i - 1$ fragmentos anteriores,⁶ mientras que $u_i(\mathbf{b}_i, \mathbf{b}_{i-1}, \dots, \mathbf{b}_1)$ es la energía de interacción del fragmento i con los fragmentos que le preceden, así como con las restantes $N-1$ moléculas del sistema. Más adelante, en el

⁶Por ejemplo, la posición del cuarto átomo de una cadena lineal con distancias y ángulos de enlace congelados queda perfectamente especificada mediante un único ángulo torsional, con tal de que se conozca la posición de los tres átomos precedentes.

apartado 4.5.3 veremos que el modelo de alcano atomístico presentado en el capítulo 2 responde perfectamente a esta descripción de la energía.

En el método de sesgo configuracional, se muestrea la posición del primer fragmento de acuerdo a una densidad de probabilidad tentativa de la forma:

$$t_1(\mathbf{b}_1) = \frac{e^{-\beta u_1(\mathbf{b}_1)}}{\int e^{-\beta u_1(\mathbf{b}'_1)} d\mathbf{b}'_1} \quad (4.32)$$

Una vez escogido el vector \mathbf{b}_1 de acuerdo a la densidad de probabilidad anterior, se procede a escoger la posición del segundo fragmento de acuerdo a una densidad de probabilidad tentativa que es función de \mathbf{b}_2 pero que depende paramétricamente de la elección realizada para la posición tentativa del primer fragmento:

$$t_2(\mathbf{b}_2; \mathbf{b}_1) = \frac{e^{-\beta u_2(\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_1)}}{\int e^{-\beta u_2(\mathbf{b}'_2, \mathbf{b}_1)} d\mathbf{b}'_2} \quad (4.33)$$

Procediendo análogamente para los restantes fragmentos, se llega finalmente a la elección de la posición del último fragmento de la cadena, de acuerdo a una densidad de probabilidad que está condicionada por la elección de las posiciones de los $m - 1$ fragmentos muestreados con anterioridad:

$$t_m(\mathbf{b}_m; \mathbf{b}_{m-1}, \dots, \mathbf{b}_1) = \frac{e^{-\beta u_m(\mathbf{b}_m, \mathbf{b}_{m-1}, \dots, \mathbf{b}_1)}}{\int e^{-\beta u_m(\mathbf{b}'_m, \mathbf{b}_{m-1}, \dots, \mathbf{b}_1)} d\mathbf{b}'_m} \quad (4.34)$$

La probabilidad tentativa de la conformación propuesta para la molécula entera es entonces el producto de cada una de las probabilidades tentativas de los fragmentos constituyentes:

$$T(n|o) = \prod_{l=1}^m t_l(\mathbf{b}_l; \mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1) \quad (4.35)$$

Sustituyendo en el término de la derecha las ecuaciones 4.32, 4.33 y 4.34 y teniendo en cuenta la ecuación 4.31, se puede observar que la única diferencia entre la distribución tentativa propuesta y la verdadera distribución de probabilidad de la molécula en el campo de las restantes $N - 1$ moléculas (Ec.4.29) está en el denominador. En efecto, en el primer caso el denominador es un producto de integrales de la forma:

$$\int e^{-\beta u_1(\mathbf{b}'_1)} d\mathbf{b}'_1 \cdot \int e^{-\beta u_2(\mathbf{b}'_2, \mathbf{b}_1)} d\mathbf{b}'_2 \dots \int e^{-\beta u_m(\mathbf{b}'_m, \mathbf{b}_{m-1}, \dots, \mathbf{b}_1)} d\mathbf{b}'_m \quad (4.36)$$

mientras que en el segundo, el denominador es una sola integral multidimensional:

$$\int \dots \int e^{-\beta u_1(\mathbf{b}_1)} \cdot e^{-\beta u_2(\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_1)} \dots e^{-\beta u_m(\mathbf{b}_m, \mathbf{b}_{m-1}, \dots, \mathbf{b}_1)} d\mathbf{b}_1 d\mathbf{b}_2 \dots d\mathbf{b}_m \quad (4.37)$$

Esta comparación muestra la plausibilidad de la distribución tentativa propuesta como aproximación a la ecuación 4.29.

En este punto, y antes de proseguir en el empeño de demostrar la regla de aceptación que resulta de utilizar la distribución tentativa 4.35, es conveniente representar las integrales de la ecuación 4.36 más concisamente. Así pues, se introducen términos de la forma $Q_1, Q_2(\mathbf{b}_1), \dots, Q_m(\mathbf{b}_{m-1}, \dots, \mathbf{b}_1)$, definidos del siguiente modo:

$$Q_1 = \int e^{-\beta u_1(\mathbf{b}'_1)} d\mathbf{b}'_1 \quad (4.38)$$

$$Q_2(\mathbf{b}_1) = \int e^{-\beta u_2(\mathbf{b}'_2, \mathbf{b}_1)} d\mathbf{b}'_2 \quad (4.39)$$

$$\vdots$$

$$Q_m(\mathbf{b}_{m-1}, \dots, \mathbf{b}_1) = \int e^{-\beta u_m(\mathbf{b}'_m, \mathbf{b}_{m-1}, \dots, \mathbf{b}_1)} d\mathbf{b}'_m \quad (4.40)$$

Utilizando esta notación, la razón entre la distribución tentativa del estado o al estado n y la distribución tentativa del estado n al estado o, es:

$$\frac{T(\mathbf{n}|\mathbf{o})}{T(\mathbf{o}|\mathbf{n})} = \frac{Q_1 \cdot Q_2(\mathbf{b}_1^n) \cdots Q_m(\mathbf{b}_{m-1}^n, \dots, \mathbf{b}_1^n)}{Q_1 \cdot Q_2(\mathbf{b}_1^o) \cdots Q_m(\mathbf{b}_{m-1}^o, \dots, \mathbf{b}_1^o)} \cdot \frac{e^{-\beta U(\mathbf{q}^n; \mathbf{q}^{N-1})}}{e^{-\beta U(\mathbf{q}^o; \mathbf{q}^{N-1})}} \quad (4.41)$$

Ahora bien, en la Termodinámica Estadística la razón entre la densidad de probabilidad de dos estados que difieran nada más que por la posición de una de sus moléculas es precisamente igual al segundo quebrado de la ecuación precedente, es decir:

$$\frac{f(\mathbf{n})}{f(\mathbf{o})} = e^{-\beta U(\mathbf{q}^n; \mathbf{q}^{N-1})} / e^{-\beta U(\mathbf{q}^o; \mathbf{q}^{N-1})} \quad (4.42)$$

En consecuencia, utilizando la ecuación 4.19 se obtiene que la regla de aceptación apropiada cuando se utiliza la distribución tentativa con sesgo de la ecuación 4.35 es:

$$A(\mathbf{n}|\mathbf{o}) = \min \left(1, \frac{Q_1 \cdot Q_2(\mathbf{b}_1^n) \cdots Q_m(\mathbf{b}_{m-1}^n, \dots, \mathbf{b}_1^n)}{Q_1 \cdot Q_2(\mathbf{b}_1^o) \cdots Q_m(\mathbf{b}_{m-1}^o, \dots, \mathbf{b}_1^o)} \right) \quad (4.43)$$

Para apreciar la ventaja del método expuesto sobre el tradicional método que hace uso de una distribución tentativa uniforme, supóngase que se hubiese considerado un sistema formado por cadenas de un solo fragmento cada una. En tal caso, en el cociente de la ecuación anterior no aparecerían nada más que las integrales relativas al muestreo del primer fragmento de la cadena. Obviamente, dicho cociente es igual a la unidad, con lo que resultaría que utilizando la distribución tentativa de la ecuación 4.35 se aceptarían todos y cada uno de los estados tentativos propuestos.

En la práctica esto no es exactamente así, ya que la evaluación exacta de las integrales Q_i resulta inviable. En consecuencia, hay que resignarse a evaluarlas de modo

aproximado, mediante una discretización, por lo general bastante burda, del espacio configuracional. En tal caso, la integral Q_1 se transforma en una sumatoria cuyo valor depende de la discretización realizada y que llamaremos w_1 . Así pues, si w_1^n es el valor de la integral discretizada calculada en el estado tentativo n y w_1^o es el valor correspondiente calculado en el estado original o , se sustituye el cociente Q_1/Q_1 por w_1^n/w_1^o , con lo que la probabilidad de aceptación no es ya exactamente igual que la unidad, aunque sí relativamente elevada.

Antes de mostrar cómo se procede a discretizar las integrales en el caso en el que el sistema está formado por cadenas de varios monómeros, supóngase, sin pérdida de generalidad alguna, que la energía de los fragmentos que componen la cadena (ver ecuación 4.31) se puede expresar del siguiente modo:

$$u_l(\mathbf{b}_l, \mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1) = u_l^{\text{int}}(\mathbf{b}_l) + u_l^{\text{ext}}(\mathbf{b}_l, \mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1) \quad (4.44)$$

donde u_l^{int} representa un término de energía que depende únicamente de los grados de libertad asociados al vector \mathbf{b}_l , mientras que u_l^{ext} es un término que depende tanto de dicho vector como de los demás grados de libertad de la cadena. Por lo general, u_l^{int} estará asociado a un potencial altamente localizado, que restringe la posición del vector \mathbf{b}_l a un espacio reducido en torno a una (o varias) posiciones de equilibrio, mientras que u_l^{ext} contine el resto de los términos de interacción, asociados a pozos de potencial menos profundos (por ejemplo, para el modelo de alcano con ligaduras flexibles que empleamos en esta tesis, u^{int} representa un potencial torsional, dependiente de un ángulo dihedro φ , mientras que u^{ext} representa las interacciones dispersivas, tanto intra como intermoleculares). De acuerdo a esta descomposición, la integral $Q_l(\mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1)$ se puede escribir como:

$$Q_l(\mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1) = \int e^{-\beta u_l^{\text{ext}}(\mathbf{b}, \mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1)} e^{-\beta u_l^{\text{int}}(\mathbf{b})} d\mathbf{b} \quad (4.45)$$

Observese que al escribir esta ecuación se ha cambiado el nombre de la variable de integración, eliminándose el subíndice que hasta el momento se venía utilizando. Esto no tiene efecto sobre el resultado de la integración y simplificará la notación en el futuro.

Si ahora se divide y multiplica la integral anterior por C_l , magnitud definida como:

$$C_l = \int e^{-\beta u_l^{\text{int}}(\mathbf{b})} d\mathbf{b} \quad (4.46)$$

se obtiene:

$$Q_l(\mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1) = C_l \int e^{-\beta u_l^{\text{ext}}(\mathbf{b}, \mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1)} \frac{e^{-\beta u_l^{\text{int}}(\mathbf{b})}}{C_l} d\mathbf{b} \quad (4.47)$$

De este modo, queda patente que la integral Q_l se puede considerar como el promedio de $e^{-\beta u_l^{\text{ext}}}$ sobre la densidad de probabilidad canónica del potencial u_l^{int} . Es decir,

$$Q_l(\mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1) = C_l \left\langle e^{-\beta u_l^{\text{ext}}(\mathbf{b}, \mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1)} \right\rangle_{\text{int}} \quad (4.48)$$

Sustituyendo el promedio exacto por un promedio discretizado, se obtiene:

$$Q_l(\mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1) \approx C_l \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k * e^{-\beta u_l^{\text{ext}}(\mathbf{b}_j, \mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1)} \quad (4.49)$$

donde k es el número de estados discretos sobre los que se evalúa la sumatoria, mientras que el asterisco hace hincapié en el hecho de que los valores \mathbf{b}_j se escogen de acuerdo a la densidad de probabilidad canónica del potencial u_l^{int} .

Al remplazar la aproximación de Q_l así obtenida en la regla de aceptación exacta (ecuación 4.43) se obtiene la siguiente expresión para la probabilidad de aceptación:

$$A(n|o) = \min \left(1, \frac{W^n}{W^o} \right) \quad (4.50)$$

donde

$$W^n = \prod_{l=1}^m w_l^n \quad (4.51)$$

mientras que las w_l^n son las aproximaciones discretizadas a los promedios del factor de Boltzmann de la energía externa:

$$w_l^n = \frac{1}{k} \sum_j * e^{-\beta u_l^{\text{ext}}(\mathbf{b}_j, \mathbf{b}_{l-1}, \dots, \mathbf{b}_1)} \quad (4.52)$$

Tanto las W como las w_l reciben el nombre de factores de Rosembluth, globales y parciales, respectivamente, en referencia al trabajo de Rosembluth y Rosembluth (1955) en el que se utilizó por primera vez la densidad de probabilidad 4.35 para generar conformaciones de polímeros en red.

Obsérvese que de acuerdo a los argumentos presentados, el método de muestreo descrito podría parecer aproximado, ya que la regla de aceptación 4.50 es una aproximación a la regla de aceptación exacta, dada por la ecuación 4.43. Para solucionar este problema, Frenkel *et al.* (1991) introdujeron el concepto de balance *super-detallado*, en el que el balance detallado no se aplica sobre los distintos estados del sistema, sino sobre unos super-estados, entendidos como el estado en sí mismo junto con el conjunto de posiciones aleatorias utilizadas en la evaluación de los factores de Rosembluth. Si bien esta idea justifica el método a nivel fundamental y muestra que es rigurosamente exacto, el concepto es algo artificioso, a la vez que complica la notación, ya de por sí engorrosa, hasta darle un carácter intimidatorio. Por este motivo, no se incluye la justificación formal en lo que sigue. El lector interesado puede acudir a otras fuentes más especializadas para profundizar sobre este tema (Frenkel *et al.*, 1991; Almarza, 1992).

Alternativamente, en lugar de suponer que la ecuación 4.50 es una aproximación a la regla de aceptación exacta, se podría considerar que dicha ecuación es la regla de aceptación exacta que resulta de aplicar una distribución tentativa obtenida como resultado de sustituir las integrales Q_i por sus análogas discretizadas, w_i . Es decir, considerando que se utiliza como distribución tentativa la siguiente ecuación:

$$T(\mathbf{n}|\mathbf{o}) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{q}^n; \mathbf{q}^{N-1})}}{W^n} \quad (4.53)$$

Este argumento está de acuerdo a la interpretación que hacen Maginn, Bell y Theodorou (1995) y Macedonia y Maginn (1999) del método de sesgo configuracional, en cuyos trabajos está inspirada la exposición realizada en este apartado. En el formalismo de Frenkel *et al.* (1991), por el contrario, a la distribución tentativa anterior hay que multiplicarle además la probabilidad de generar precisamente las k posiciones tentativas empleadas para evaluar cada uno de los factores de Rosembluth elementales. Dichos autores muestran que la probabilidad tentativa resultante conduce a la regla de aceptación de la ecuación 4.50 imponiendo la condición de balance super-detallado.

4.4 Aplicación del método de Metropolis a distintos colectivos

En apartados anteriores se ha presentado de la forma más general posible el método de Metropolis como un procedimiento para muestrear los estados de un sistema de acuerdo a su distribución de probabilidades. Así mismo, se han mostrado dos de las posibles formas en las que se puede implementar el método, bien mediante una distribución tentativa simétrica, bien mediante una distribución tentativa sesgada, que si bien es más complicada que la anterior, permite aumentar la efectividad del procedimiento de muestreo considerablemente. A continuación se muestra, a partir de los resultados generales, cómo se puede aplicar el método de Metropolis a dos colectivos de gran interés; el colectivo Canónico o NVT y el colectivo NPT. Dada la generalidad de la explicación de los apartados anteriores, la derivación de la regla de aceptación para estos colectivos se obtendrá, poco más o menos, mediante la mera sustitución de las densidades de probabilidad apropiadas, así como de las distribuciones tentativas escogidas, en la ecuación 4.19.

4.4.1 El caso del colectivo NVT

La densidad de probabilidad del colectivo canónico viene descrita por la siguiente ecuación:

$$f_{\text{NVT}}(\mathbf{q}^N) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{q}^N)}}{\int e^{-\beta U(\mathbf{q}^N)} d\mathbf{q}^N} \quad (4.54)$$

Sustituyendo esta ecuación en la regla de aceptación 4.19 se obtiene:

$$A(n|o) = \min \left(1, \frac{T(o|n)}{T(n|o)} \cdot \frac{e^{-\beta U(n)}}{e^{-\beta U(o)}} \right) \quad (4.55)$$

donde $U(o)$ y $U(n)$ son las energías de los estados original y tentativo, respectivamente. Para el caso particular en el que la diferencia entre uno y otro estado estriba en el cambio de la conformación de una sola molécula, la razón entre los factores de Boltzman de la ecuación anterior se simplifican, dando lugar a:

$$\frac{e^{-\beta U(n)}}{e^{-\beta U(o)}} = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{q}^n; \mathbf{q}^{N-1})}}{e^{-\beta U(\mathbf{q}^o; \mathbf{q}^{N-1})}} \quad (4.56)$$

Sustituyendo esta ecuación en 4.55 y escogiendo una forma concreta para la distribución tentativa, se obtiene el resultado deseado.

Empleo de una distribución tentativa uniforme

En el caso de que se escoja la distribución tentativa de la ecuación 4.24, el cociente entre distribuciones tentativas es igual a la unidad y la probabilidad de aceptación viene dada, finalmente, por la siguiente expresión:

$$A(n|o) = \min \left(1, \frac{e^{-\beta U(\mathbf{q}^n; \mathbf{q}^{N-1})}}{e^{-\beta U(\mathbf{q}^o; \mathbf{q}^{N-1})}} \right) \quad (4.57)$$

Empleo de una distribución tentativa con sesgo

Alternativamente, si se escoge la distribución sesgada de la ecuación 4.53, entonces se obtiene:

$$A(n|o) = \min \left(1, \frac{W^n}{W^o} \right) \quad (4.58)$$

donde W^n y W^o son los factores de Rosembluth de los estados n y o , definidos tal y como se explicó en la sección 4.3.2.

4.4.2 El caso del colectivo NPT

La densidad de probabilidad del colectivo NPT viene dada de acuerdo a la siguiente expresión:

$$f_{\text{NPT}}(\mathbf{q}^N, V) = \frac{e^{-\beta PV - \beta U(\mathbf{q}^N)}}{\int \int e^{-\beta PV - \beta U(\mathbf{q}^N)} d\mathbf{q}^N dV} \quad (4.59)$$

sustituyendo esta ecuación de modo análogo al apartado anterior, se podría obtener una regla de aceptación válida para el colectivo NPT. En tal caso, el procedimiento de Monte Carlo consistiría en un muestreo sobre el volumen del sistema, simultaneado con el muestreo de las posiciones y conformaciones de las moléculas. Sin embargo, este procedimiento tendría el inconveniente de que al realizar un cambio con aumento de volumen se dejaría un hueco en los bordes del sistema, mientras que al disminuir el sistema sin cambiar las posiciones de las moléculas sería muy difícil que las paredes no chocasen con las mismas, dando lugar a configuraciones tentativas inaceptables. Por este motivo, resulta mucho más apropiado acoplar la variable volumen con el vector posición de las moléculas, de tal modo que los cambios tentativos del volumen estén coordinados con expansiones o contracciones simultáneas de sus las posiciones. Este objetivo se consigue siguiendo el sencillo pero ingenioso método propuesto por Wood (1967, 1970), que fue uno de los primeros autores en extender el algoritmo de Metropolis *et al.*, originalmente ideado para el estudio del colectivo NVT, a otros colectivos.⁷ La idea consiste en reducir el vector que describe las conformaciones moleculares, \mathbf{q} , mediante el volumen del sistema, que por lo general se considera como una caja cúbica con aristas de longitud L . Así pues, se introduce el vector \mathbf{s} , definido como:

$$\mathbf{s} = \frac{1}{L^3} \mathbf{q} \quad (4.60)$$

Para expresar la densidad de probabilidad del colectivo NPT en términos de la variable reducida \mathbf{s} , no basta con sustituirla por \mathbf{q} , sino que hay que aplicar el teorema fundamental de cambio de variable en densidades de probabilidad, según el cual, la densidad de probabilidad de una variable x está relacionada con la densidad de probabilidad de la variable $y(x)$ de acuerdo a la siguiente relación (Press, Teukolsky, Vetterling y Flannery, 1992):

$$f(y(x)) = f(x) \left| \frac{dx}{dy} \right| \quad (4.61)$$

La densidad de probabilidad del colectivo NPT, expresada como función del volumen y las coordenadas reducidas \mathbf{s} , se transforma entonces, obteniéndose:

$$f_{\text{NPT}}(\mathbf{s}^N, V) = \frac{V^N e^{-\beta PV - \beta U(\mathbf{s}^N)}}{\int \int e^{-\beta PV - \beta U(\mathbf{q}^N)} d\mathbf{q}^N dV} \quad (4.62)$$

donde, naturalmente, el factor V^N surge como resultado del cambio de variables $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{s}$. Sustituyendo la densidad de probabilidad así obtenida en la ecuación 4.19, resulta una expresión para la probabilidad de aceptación en términos de la distribución tentativa,

$$A(\mathbf{n}|\mathbf{o}) = \min \left(1, \frac{T(\mathbf{o}|\mathbf{n})}{T(\mathbf{n}|\mathbf{o})} \cdot \frac{e^{-\beta P(V^n - V^o) - \beta(U(\mathbf{n}) - U(\mathbf{o})) + N \ln(V^n/V^o)}}{1} \right) \quad (4.63)$$

⁷La presentación del método realizada por McDonald (1972) es quizá más conocida

En la implementación más frecuente del método de simulación de Monte Carlo en el colectivo NPT, el muestreo del conjunto de variables del sistema, $\{\mathbf{q}^N, V\}$, se realiza mediante la sucesión de una serie completa de ciclos, cada uno de los cuales está constituido por un muestreo de la variable V , seguido de un muestreo del conjunto de coordenadas $\{\mathbf{q}^N\}$.

Muestreo del volumen

El muestreo de V se suele realizar utilizando una distribución tentativa simétrica, en la que se escoge una variación de volumen de acuerdo a una distribución uniforme del tipo:

$$T(V + \Delta V | V) = \begin{cases} \frac{1}{2\Delta V_{\max}} & \text{si } \Delta V \in [-\Delta V_{\max}, \Delta V_{\max}] \\ 0 & \text{si } \Delta V \notin [-\Delta V_{\max}, \Delta V_{\max}] \end{cases} \quad (4.64)$$

Para esta clase de cambios, la probabilidad de aceptación viene dada entonces por la siguiente expresión:

$$A(n|o) = \min \left(1, e^{-\beta P(V^n - V^o) - \beta(\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)) + N \ln(V^n/V^o)} \right) \quad (4.65)$$

Es importante señalar que el muestreo del volumen implícito en esta regla de aceptación conlleva la aplicación estricta de la ecuación 4.64, lo que supone, 1º, generar un incremento de volumen ΔV y 2º calcular *posteriormente* el valor de las aristas del sistema resultante mediante la expresión $(V + \Delta V)^{1/3}$. Por el contrario, puede resultar tentador muestrear uniformemente incrementos en la arista de la caja en lugar de en el volumen y determinar éste en función de dicho incremento: $V = (L + \Delta L)^3$. Aunque tal procedimiento es perfectamente legítimo, la regla de aceptación que resulta de aplicarlo no es, sin embargo, la enunciada en la ecuación 4.65. En efecto, al aplicar el teorema enunciado en la ecuación 4.61 para transformar $f_{\text{NPT}}(\mathbf{q}^N, V)$ en la distribución $f_{\text{NPT}}(\mathbf{q}^N, L)$ surge un factor de $3L^2$ que resulta de considerar el diferencial dV/dL . En tal caso, la regla de aceptación apropiada es:

$$A(n|o) = \min \left(1, e^{-\beta P(V^n - V^o) - \beta(\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)) + (N+3/2) \ln(V^n/V^o)} \right) \quad (4.66)$$

Muestreo de las conformaciones

Una vez efectuado un muestreo sobre la variable V , se realiza un conjunto de muestreos sobre las conformaciones de las moléculas sin cambio de volumen. En tal caso e independientemente de que se utilice una distribución tentativa simétrica o sesgada, las probabilidades de aceptación resultan ser precisamente iguales a las que le correspondería al colectivo NVT, que han sido ya anunciadas en las ecuaciones 4.57 y 4.58. Naturalmente, al realizar un muestreo sobre las conformaciones del sistema manteniendo su volumen fijo, lo que se hace es estudiar un colectivo NVT con volumen determinado de acuerdo a la ecuación 4.65 o 4.66, según se hayan realizado variaciones tentativas en el valor del volumen o en la longitud de la arista.

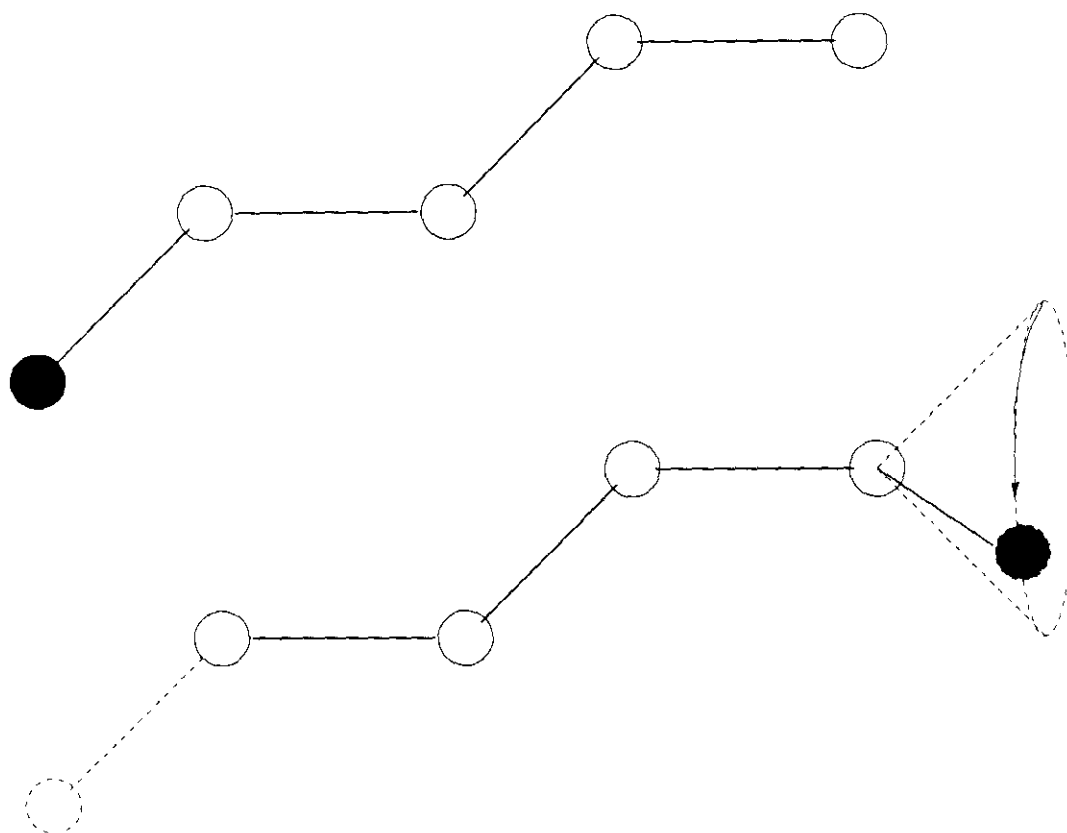


Figura 4.1: Ilustración esquemática del muestreo tentativo mediante el método de reptación. Uno de los extremos de la molécula se escoge al azar y se elimina. A continuación, se añade al extremo opuesto, escogiéndose al azar su posición sobre el cono.

4.5 Técnicas de muestreo para moléculas flexibles

En las secciones anteriores se ha dado una explicación lo más general posible del método de Monte Carlo, tratando, en la medida de lo posible de evitar alusiones a la forma particular del modelo de polímero y de su potencial. En esta sección, por el contrario, se tratará de dar una explicación de los métodos concretos que se han utilizado para muestrear el espacio configuracional de la clase de modelos empleados en esta tesis (ver sección 2.1).

4.5.1 El método de reptación

La reptación es un sencillo método que permite muestrear con facilidad las conformaciones de moléculas flexibles pequeñas y medianas, digamos, de hasta cien eslabones. En

esta tesis se ha empleado este método para estudiar modelos de cadenas flexibles en la aproximación RIS.

Con este fin, se escoge al azar el primero o último de los monómeros y se suprime. A continuación, se añade dicho monómero al extremo opuesto, escogiéndose al azar su posición de entre todas las posibles. Como los modelos utilizados en esta tesis están sujetos a ligaduras tanto en la distancia como en el ángulo de enlace, la recolocación del monómero en el extremo opuesto se realiza muestreando tan sólo el número de ángulos torsionales compatibles con el modelo. En la figura 4.1 se muestra una ilustración esquemática de la aplicación del método de reptación a un modelo de n-pentano. Obsérvese que, aunque solo se muestrea uno de los grados internos de libertad, la traslación de uno de los monómeros terminales desde un extremo al otro tiene el efecto neto de trasladar la molécula en su conjunto, con lo que la nueva configuración propuesta es siempre distinta a la anterior. La probabilidad con la que se genera la nueva configuración es:

$$T(n|o) = \frac{1}{2} \frac{1}{z} \quad (4.67)$$

donde z es el número de estados torsionales posibles, que en el marco de la aproximación RIS es $z = 3$; mientras que el factor de $1/2$ da cuenta de la probabilidad de escoger al azar uno de los dos extremos de la cadena. En este caso, $T(n|o)$ es evidentemente una distribución simétrica, independiente de los estados inicial y final propuestos, con lo que la probabilidad de aceptación se determina de acuerdo a la ecuación 4.57.

El método de reptación puede utilizarse en principio tanto para cadenas aisladas como para cadenas en fase condensada. Además, se puede combinar con las técnicas de sesgo configuracional para muestrear el ángulo torsional de acuerdo a la distribución canónica del potencial torsional. En cuanto a las desventajas, el carácter privilegiado que le da al muestreo de los grados torsionales de los extremos de la cadena lo hacen ineficiente para el muestreo de cadenas muy largas; así mismo, el método es inaplicable al estudio de moléculas ramificadas ya que el intercambio de los monómeros terminales de un extremo a otro causaría un cambio en la identidad química de esta clase de moléculas.

4.5.2 El método de pivoteo

El método de pivoteo es quizá el procedimiento más sencillo y evidente que se puede concebir para el muestreo de cadenas en las que tanto la distancia como el ángulo de enlace son constantes. En esta tesis se ha empleado para el muestreo de cadenas desde 5 hasta 1000 eslabones, tanto lineales como ramificadas, dentro del marco de la aproximación RIS.

El método consiste sencillamente en la elección al azar de uno de entre el total de ν grados torsionales de libertad de la molécula, que se modifica a continuación, asignándosele un nuevo estado torsional escogido al azar (ver figura 4.2). De acuerdo a

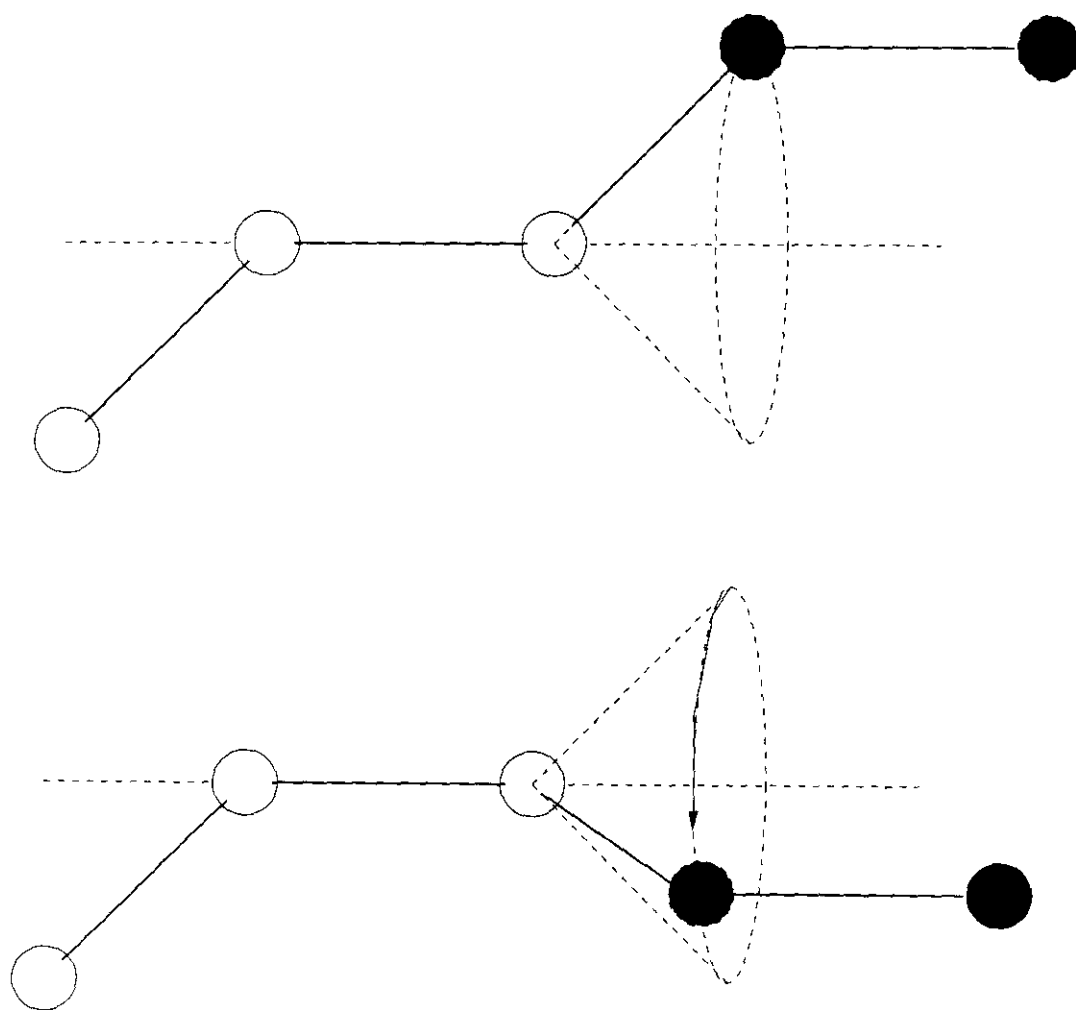


Figura 4.2: Ilustración esquemática del método de pivoteo. Se escoge al azar uno de los ejes torsionales de la molécula y a continuación se realiza una torsión, de magnitud escogida al azar, en torno a dicho eje.

este esquema, la probabilidad de una transición tentativa cualquiera es:

$$T(n|o) = \frac{1}{\nu} \frac{1}{z - 1} \quad (4.68)$$

Evidentemente, el primer quebrado del término de la derecha da cuenta de la elección al azar de uno de los grados de libertad de la molécula, mientras que el segundo está asociado a la elección al azar de su estado torsional. Hay que recalcar que en esta última elección está excluido el estado torsional original del ángulo escogido ya que de lo contrario no se produciría cambio alguno en el estado de la molécula.

Al igual que en el caso del método de reptación, la probabilidad tentativa es simétrica con lo que la aceptación del cambio propuesto viene dada por la ecuación 4.57.

El método de pivoteo es particularmente apropiado para el muestreo de toda clase de cadenas aisladas, tanto lineales como ramificadas, cortas o largas. Por el contrario, no es apropiado para el muestreo de cadenas en fase condensada, ya que produce cambios conformacionales muy bruscos, que resultarían en una baja probabilidad de aceptación cuando hay grandes impedimentos estéricos en el entorno de la molécula.

4.5.3 El método de sesgo configuracional

Como se vio en el apartado 4.3.2, el método de sesgo configuracional es una técnica relativamente sofisticada que permite estudiar una gran variedad de sistemas y en particular, sistemas de moléculas flexibles en fase condensada. Aunque originalmente las primeras aplicaciones del método se centraron en el estudio de alcanos lineales, en esta sección se mostrará que en el plano conceptual su extensión a alcanos ramificados no entraña ninguna dificultad adicional⁸ siempre y cuando se escoja un Hamiltoniano que se enmarque dentro de la forma general de la ecuación 4.31. Esta precaución no se tuvo en cuenta en las primeras aplicaciones a alcanos ramificados (Siepmann, Martin, Mundy y Klein, 1997; Zhuravlev y Siepmann, 1997; Cui, Cummings y Cochran, 1997; Vlught, Martin, Smit, Siepmann y Krishna, 1998) en las que el espacio de los grados internos de libertad se muestreó incorrectamente, como sería apreciado posteriormente (Dijkstra, 1997; Vlught *et al.*, 1999; Macedonia y Maginn, 1999; Martin y Siepmann, 1999).

Para mostrar de un modo inequívoco la aplicabilidad del método presentado en la sección 4.3.2 al modelo de potencial que fue descrito en el capítulo 2, será necesario, en primer lugar, expresar dicho potencial de una forma algo diferente, que pasamos a exponer a continuación.

Al igual que en el capítulo 2, se divide la energía total de la molécula en dos contribuciones, una, intramolecular, que depende nada más que de los grados internos de libertad y otra, intermolecular, que depende además de los grados externos de libertad.

⁸Desde un punto de vista práctico, por el contrario, la dificultad es mucho mayor.

así como de la disposición de las restantes moléculas del sistema.

$$U(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1}) = U_{\text{intra}}(\mathbf{q}) + U_{\text{inter}}(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1}) \quad (4.69)$$

La contribución intramolecular se divide a su vez en otras dos contribuciones; una, local, que es una suma de contribuciones dependientes de un solo grado de libertad torsional; y otra, no-local, formada por contribuciones dependientes todas ellas de dos o más grados internos de libertad:

$$U_{\text{intra}} = U_{\text{local}} + U_{\text{no-local}} \quad (4.70)$$

En un modelo en el que tanto las distancias como los ángulos de enlace están fijos, la energía local consta solamente de términos de energía torsional, de tal modo que:

$$U_{\text{local}} = \sum_i^{\nu} u_{\text{tor}}^i(\varphi_i) \quad (4.71)$$

En cuanto a la energía no-local, constituida por las interacciones dispersivas intramoleculares, se representa como una suma sobre los grados de libertad torsionales, en lugar de utilizar la representación habitual, en términos de una suma sobre los átomos de la molécula. Esta representación nos está permitida gracias al hecho de que tanto las distancias de enlace como los ángulos de enlace han sido fijados. En tales circunstancias, la posición del primer átomo de cada una de las ramas que cuelgan de la rama principal está perfectamente especificada por la secuencia de grados torsionales necesaria para describir la disposición de la cadena en ausencia de las ramas. Para ilustrar este punto, considérese una cadena lineal formada por cuatro átomos numerados correlativamente. La posición del cuarto átomo está especificada mediante el primer ángulo torsional, φ_1 , tal y como se explicó en el capítulo 2. Si se añade ahora un nuevo átomo al tercero, son precisos tres grados de libertad para fijar su posición. El primero queda fijado al especificar la distancia de enlace; el segundo determina el ángulo de enlace formado por los átomos 2, 3 y 5; mientras que el último se define al especificar el ángulo de enlace formado por los átomos 4, 3 y 5. En consecuencia, fijados estos dos ángulos a su valor de equilibrio, la torsión del átomo 4 resulta en una torsión inevitable del átomo 5, con lo que un sólo grado de libertad torsional especifica simultáneamente la posición de los átomos 4 y 5 con respecto al sistema de referencia formado por los tres primeros átomos. Definiendo $\eta(i)$ como el número de átomos cuya torsión está definida por el ángulo torsional φ_i , se puede expresar entonces la energía no-local del siguiente modo:

$$U_{\text{no-local}} = \sum_i^{\nu} \sum_{j=1}^{\eta(i)} u_{\text{dis}}^{\text{intra}}(\varphi_1, \dots, \varphi_i) \quad (4.72)$$

donde se entiende que $u_{\text{dis}}^{\text{intra}}$ representa la energía dispersiva intramolecular asociada al átomo en cuestión.

Al igual que la energía no-local, la energía intermolecular se puede expresar también como una suma sobre los grados de libertad torsionales, con la salvedad de que los tres primeros átomos de la molécula (o hasta los cinco primeros, si ésta tuviese sendas ramificaciones en el segundo átomo) van aparte, al depender del conjunto de seis grados de libertad externos de la molécula y no de los grados internos de libertad. La energía intermolecular se expresa entonces de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$U_{\text{inter}} = u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\mathbf{r}_1) + u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\mathbf{r}_1, \gamma, \zeta) + u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\mathbf{r}_1, \gamma, \zeta, \xi) + \sum_i^\nu \sum_{j=1}^{\eta(i)} u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\Upsilon, \varphi_1, \dots, \varphi_i) \quad (4.73)$$

El primer término de la derecha depende del vector de coordenadas cartesianas que define la posición del primer monómero. El segundo término depende del vector anterior, así como de los ángulos polar y acimutal que definen la orientación del segundo monómero relativo a un sistema de referencia sito sobre el primero. El tercer término energético corresponde al tercer átomo, cuya posición relativa a los dos anteriores está especificada con un único ángulo acimutal, ξ , referido a un eje paralelo a la línea que une los centros del primer y segundo monómeros. Finalmente, la doble sumatoria representa la contribución de los restantes átomos de la cadena, cuya posición queda definida por el conjunto de grados de libertad externos, Υ , así como por un conjunto apropiado de ángulos torsionales (ver figura 2.3).

El modelo de Hamiltoniano descrito en las líneas precedentes es equivalente al presentado en el primer capítulo como modelo para alcanos lineales y ramificados. A continuación se mostrará que además encaja plenamente con la clase de potenciales para los cuales se ha descrito el método de sesgo configuracional, que como se recordará, obedecen la forma general siguiente:

$$U(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1}) = u_1(\mathbf{b}_1) + u_2(\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_1) + \dots + u_m(\mathbf{b}_m, \mathbf{b}_{m-1}, \dots, \mathbf{b}_1) \quad (4.74)$$

Con este fin, se asocian, en primer lugar, el conjunto de variables generalizadas utilizadas para describir el alcano a los vectores \mathbf{b} de la ecuación 4.74:

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{r}_1 \quad (4.75)$$

$$\mathbf{b}_2 = (\gamma, \zeta) \quad (4.76)$$

$$\mathbf{b}_3 = \xi \quad (4.77)$$

$$\mathbf{b}_4 = \varphi_1 \quad (4.78)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\mathbf{b}_{\nu+3} = \varphi_\nu \quad (4.79)$$

En segundo lugar, los términos de energía de la ecuación 4.74 se asocian a los distintos

términos energéticos del modelo de alcano del siguiente modo:

$$u_1 = u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\mathbf{r}_1) \quad (4.80)$$

$$u_2 = u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\mathbf{r}_1, \gamma, \zeta) \quad (4.81)$$

$$u_3 = u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\mathbf{r}_1, \gamma, \zeta, \xi) \quad (4.82)$$

$$u_4 = \sum_{j=1}^{\eta(1)} u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\Upsilon, \varphi_1) + u_{\text{tor}}^1(\varphi_1) \quad (4.83)$$

$$u_5 = \sum_{j=1}^{\eta(2)} [u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\Upsilon, \varphi_1, \varphi_2) + u_{\text{dis}}^{\text{intra}}(\varphi_1, \varphi_2)] + u_{\text{tor}}^2(\varphi_2) \quad (4.84)$$

$$\dots \dots \dots \sum_{j=1}^{\eta(\nu)} [u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\Upsilon, \varphi_1, \dots, \varphi_\nu) + u_{\text{dis}}^{\text{intra}}(\varphi_1, \dots, \varphi_\nu)] + u_{\text{tor}}^\nu(\varphi_\nu) \quad (4.85)$$

Queda claro, por tanto, que el modelo de potencial empleado responde a la forma general de la ecuación 4.74. Obsérvese además que al fijar los ángulos de enlace a sus valores de equilibrio, no hay ninguna diferencia formal entre el potencial de un alcano lineal y el de uno ramificado. En la práctica, lo único que cambia al ramificar un alcano lineal es el valor preciso que pueda tomar el potencial torsional asociado a la ramificación y el incremento en el número de interacciones dispersivas entre los centros de interacción que hay que considerar.

Teniendo en cuenta la equivalencia formal entre el potencial empleado para la descripción de los alcanos y el formulado en la ecuación 4.74, queda demostrada la aplicabilidad del método de sesgo configuracional a este sistema. Falta tan sólo explicar la forma precisa en la que se calculan los factores de Rosembluth de las configuraciones tentativa y original, así como el modo en el que se selecciona la posición de los átomos de la configuración tentativa.

El proceso procede esencialmente en dos etapas diferenciadas. En una primera etapa se hace ‘crecer’ el alcano en su configuración tentativa y se calcula el correspondiente factor de Rosembluth. A continuación, se hace un ‘rastreo’ de la configuración original, y se calcula también su factor de Rosembluth. El cálculo del factor de Rosembluth de una configuración se determina mediante la evaluación de los factores de Rosembluth elementales asociados a cada uno de los fragmentos que constituyen la cadena. Como fragmentos se considera a cada uno de los grupos de átomos asociados a los vectores de coordenadas generalizadas \mathbf{b} de las ecuaciones 4.75-4.79. Así pues, si se trata de muestrear la configuración de, por ejemplo, el 2,3,3-trimetilpentano, el primer fragmento está constituido por un grupo CH_3 , el segundo por un grupo CH , el tercero por los grupos CH_3 y C unidos al segundo átomo, el cuarto por los dos grupos CH_3 y el grupo CH_2 unidos al tercer átomo y así sucesivamente. Más generalmente, se considerará un fragmento al conjunto de monómeros enlazados al monómero precedente. De acuerdo

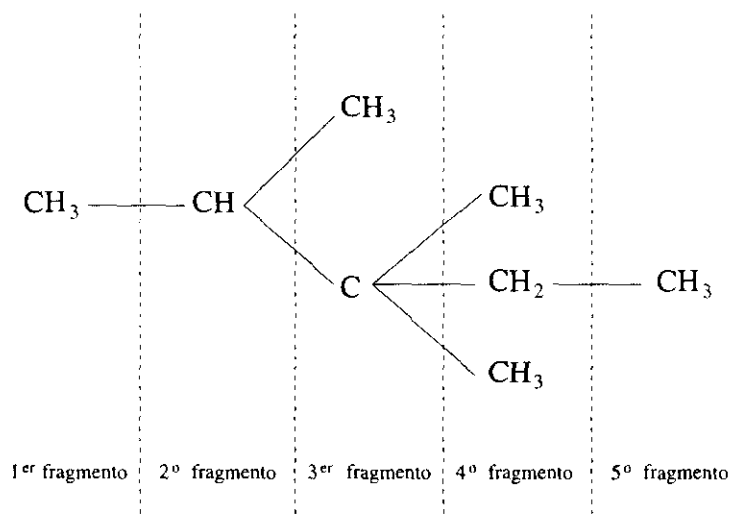


Figura 4.3: Esquema que ilustra la inserción secuencial de los fragmentos necesarios para hacer crecer una molécula de 2,3,3-trimetilpentano.

a esta definición, se pueden distinguir tres tipos de fragmento, dependiendo del tipo de variables generalizadas asociadas a los mismos. El primer tipo de fragmento está asociado al muestreo del vector de coordenadas cartesianas \mathbf{r} que definen la posición del primer átomo. El segundo tipo de fragmentos está asociado al muestreo de los ángulos que definen la orientación de los dos primeros átomos de la molécula, γ y ζ . Finalmente, el tercer tipo de fragmento está asociado al muestreo de la orientación de un grupo de átomos relativa al giro en torno al eje formado por los dos átomos que le preceden; es decir, aquellos fragmentos asociados al muestreo de la variable externa ξ o a los grados internos φ_i .

A continuación consideramos, uno a uno, cómo se determinan los factores de rosenbluth y se muestrean las configuraciones tentativas de este tipo de fragmentos.

Muestreo del primer fragmento

La elección tentativa de la posición del primer átomo se realiza escogiendo al azar un conjunto de k posiciones, $\{\mathbf{r}\}$ en el interior de la caja de simulación. Se evalúa entonces la energía del átomo en cuestión en cada una de estas posiciones y se calcula el factor de Boltzmann correspondiente. Una vez evaluados el conjunto de factores de Boltzmann, se evalúa el factor de Rosembluth para este paso, definido como:

$$w_1 = \sum_{j=1}^k e^{-\beta u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\mathbf{r}_j)} \quad (4.86)$$

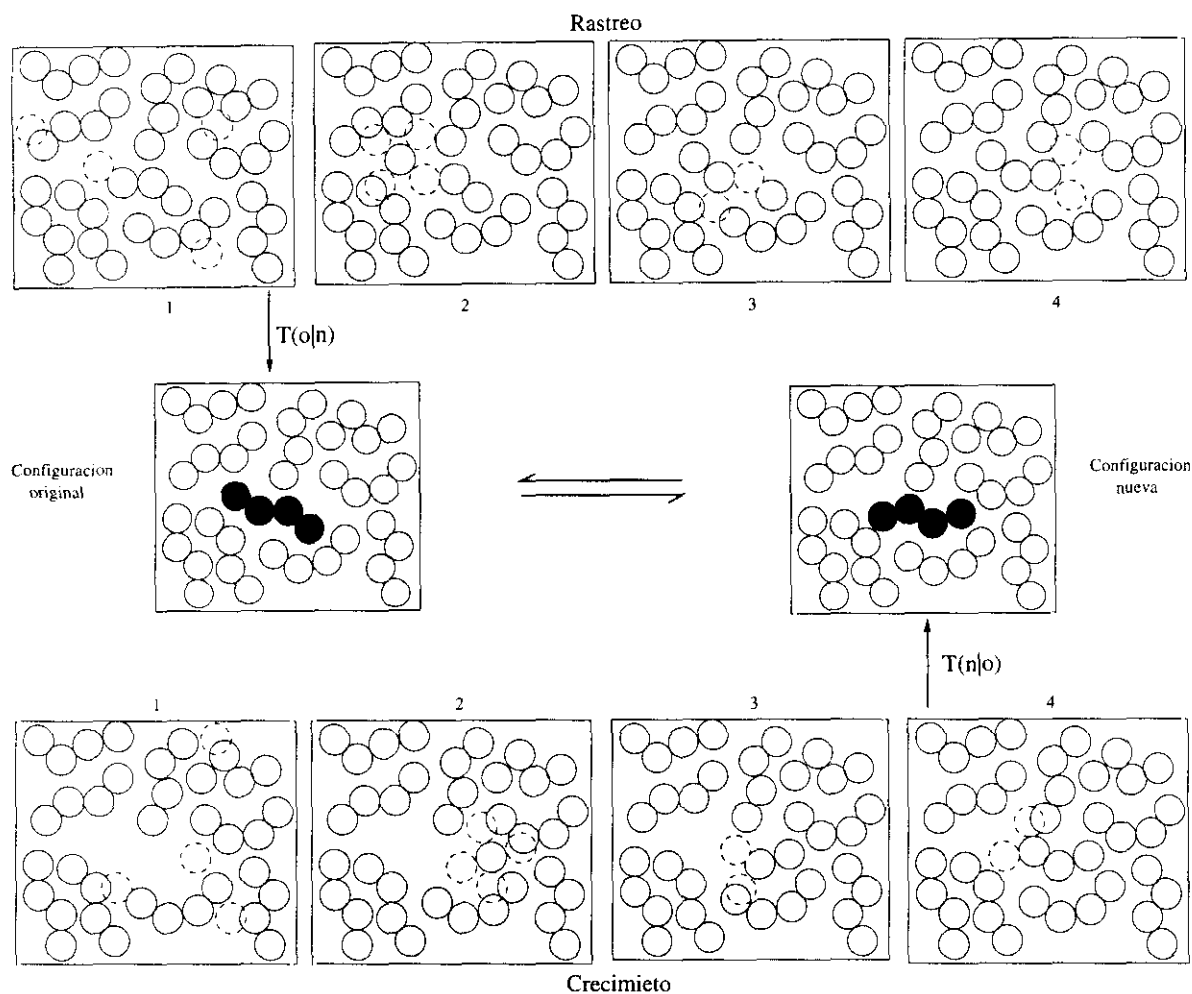


Figura 4.4: Ilustración esquemática del método de sesgo configuracional aplicado a un modelo bidimensional de esferas tangentes. Se escoge una molécula al azar de entre todas las moléculas de la configuración original. Dicha molécula se suprime del sistema y se hace crecer de nuevo, secuencialmente, tal y como muestra la parte inferior de la figura. Cada uno de los fragmentos añadidos se escoge de entre un conjunto de posibilidades, de acuerdo a una distribución canónica de probabilidad. Para ilustrar este punto, en la figura escogemos cada vez aquel monómero que no solapa con sus colegas monómeros. Una vez generada la nueva configuración, se acepta de acuerdo a la condición de balance detallado. En cuanto a la configuración original, se supone que se ha generado a partir del esquema de "rastreo" de la parte superior de la figura. Se trata de un proceso análogo al de "crecimiento", en el que se escoge cada una de las veces aquel monómero situado precisamente en la posición que ocupa en la configuración original.

La posición tentativa para el primer átomo se escoge entonces de entre el conjunto de k vectores, de acuerdo a la siguiente probabilidad:

$$p(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{w_1} e^{-\beta u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\mathbf{r}_1)} \quad (4.87)$$

Muestreo del segundo fragmento

La elección tentativa del segundo átomo se realiza escogiendo al azar un conjunto de k puntos distribuidos uniformemente sobre la superficie de una esfera de radio ℓ_0 centrada en \mathbf{r}_1 . Una vez escogidas las k posiciones posibles, se determina la energía de interacción del segundo átomo en cada una de estas posiciones, así como los correspondientes factores de Boltzmann. El factor de Rosembluth para este paso se determina entonces de acuerdo a la ecuación:

$$w_2 = \sum_{j=1}^k e^{-\beta u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\mathbf{r}_1, \gamma_j, \zeta_j)} \quad (4.88)$$

mientras que su posición tentativa se escoge de entre las k posiciones escogidas al azar de acuerdo a la siguiente probabilidad:

$$p(\gamma, \zeta) = \frac{1}{w_2} e^{-\beta u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\mathbf{r}_1, \gamma, \zeta)} \quad (4.89)$$

Muestreo del tercer y sucesivos fragmentos

Como se verá a continuación, no hay diferencia alguna entre el muestreo del tercer fragmento y el de cualquiera de los restantes fragmentos de la cadena, salvo por la diferencia en la forma precisa del potencial torsional asociado al ángulo acimutal ξ , en el caso del tercer fragmento o los ángulos torsionales φ_i , para sucesivos fragmentos. En efecto, como quiera que el ángulo de enlace está fijado a su valor de equilibrio, θ_0 , se trata esencialmente de muestrear la posición de un conjunto de k vectores de longitud ℓ_0 sobre la superficie de un cono mediante la elección de los correspondiente ángulos acimutales. Si se trata del ángulo ξ , se muestrea éste a partir de una distribución uniforme en el intervalo $[0, 2\pi]$, mientras que si se trata de un verdadero ángulo torsional, se muestrea de acuerdo al potencial torsional oportuno. Una vez ha sido sorteado el conjunto de k ángulos, quedan determinadas las posiciones de los átomos que constituyen el fragmento y se procede a evaluar su energía dispersiva, tanto la intermolecular como la intramolecular, si fuera el caso. Por ejemplo, para el caso del muestreo del fragmento i de la cadena, formado por $\eta(i)$ átomos, se determina la energía como:

$$u_i(\varphi_i) = \sum_{j=1}^{\eta(i)} [u_{\text{dis}}^{\text{inter}}(\Upsilon, \varphi_1, \dots, \varphi_i) + u_{\text{dis}}^{\text{intra}}(\varphi_1, \dots, \varphi_i)] \quad (4.90)$$

El factor de Rosembluth del fragmento se evalúa entonces como:

$$w_i = \sum_{j=1}^k * e^{-\beta u_i(\varphi_j)} \quad (4.91)$$

donde el asterisco recuerda que las k posiciones torsionales se muestrean de acuerdo al potencial torsional correspondiente.

Finalmente, la orientación definitiva del fragmento se sortea de entre el conjunto de k orientaciones posibles de acuerdo a una distribución de la forma:

$$p(\varphi_i) = \frac{1}{w_i} e^{-\beta u_i(\varphi_i)} \quad (4.92)$$

Una vez muestreados cada uno de los fragmentos que constituyen la molécula bajo consideración se determina su factor de Rosembluth global, que se obtiene como el producto de cada uno de los factores de Rosembluth elementales.

$$W = \prod w_i \quad (4.93)$$

En términos del factor de Rosembluth global, el muestreo descrito en los subapartados anteriores implica la generación de una nueva configuración de acuerdo a una distribución tentativa de la forma:

$$T(n|o) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{q}; \mathbf{q}^{N-1})}}{W} \quad (4.94)$$

Al contrario que en los casos del método de reptación y el método de pivoteo, la distribución tentativa no es ya simétrica, sino que depende tanto del nuevo estado generado, n , como del estado original, o . Consecuentemente, la nueva conformación generada se acepta de acuerdo a la siguiente regla de aceptación:

$$A(n|o) = \min \left(1, \frac{W^n}{W^o} \right) \quad (4.95)$$

donde W^n es el factor de Rosembluth de la configuración tentativa y W^o es el factor de Rosembluth de la configuración original.

Para determinar el factor de Rosembluth de la configuración original se procede de manera análoga a la descrita en los subapartados anteriores, calculando, uno por uno, los factores de Rosembluth elementales asociados a cada uno de los fragmentos que constituyen la molécula. La diferencia es que, de entre el total de k posiciones empleadas para calcular cada factor de Rosembluth, una de ellas es la propia posición del fragmento bajo consideración. En la figura 4.4 ilustramos la aplicación del método de sesgo configuracional en un sistema de dos dimensiones.

Capítulo 5

El Sistema de Referencia en el Límite de Baja Densidad

Introducción

En el capítulo sobre teorías de perturbaciones vimos que es posible describir las propiedades de un fluido real en términos de las propiedades de un fluido hipotético, caracterizado por un Hamiltoniano que contiene nada más que las interacciones repulsivas del sistema original. Este importante resultado simplifica notablemente el estudio de la ecuación de estado, ya que las propiedades de un sistema repulsivo se pueden predecir por lo general más fácilmente que las de un sistema con fuerzas tanto atractivas como repulsivas.

Por otro lado, existen situaciones especiales en las que las interacciones atractivas de una molécula pueden llegar a suprimirse efectivamente, con lo que su comportamiento puede ser emulado en la práctica mediante un modelo con interacciones meramente repulsivas. Consideremos por ejemplo el sencillo modelo de van der Waals, según el cual el segundo coeficiente del virial viene dado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$B_2 = B_2^{ref} - \frac{a_{vdw}}{k_B T \mathcal{V}} \quad (5.1)$$

donde B_2^{ref} es el segundo coeficiente del virial del correspondiente modelo repulsivo, a_{vdw} es la constante de van der Waals y \mathcal{V} es el volumen molecular. De acuerdo a este modelo, el coeficiente del virial viene dado por una contribución positiva asociada a las interacciones repulsivas, de tipo cuerpo duro, y por otra contribución, de signo negativo, que surge como consecuencia de las interacciones atractivas. A altas temperaturas, esta última contribución se torna despreciable, con lo que el coeficiente del virial toma efectivamente el valor correspondiente al del modelo de interacciones repulsivas nada más. Una situación similar se produce cuando se disuelve un polímero en un buen disolvente. En este caso, las moléculas del disolvente rodean perfectamente al polímero, suprimiendo efectivamente sus interacciones atractivas, tanto intra como intermoleculares. Este

fenómeno se refleja, por un lado, en el tamaño del polímero, que aumenta como consecuencia de la exclusión entre pares de monómeros; y por otro, en el coeficiente del virial osmótico de la disolución, que toma un valor positivo asociado a los efectos de volumen excluido entre pares de polímeros disueltos.

En cualquier caso, y admitiendo el carácter idealizado de las dos situaciones descritas, la determinación de las propiedades de una molécula flexible con interacciones repulsivas sigue siendo un problema de gran dificultad. Por este motivo, antes de emprender el estudio más ambicioso de predecir la ecuación de estado en todo el intervalo de densidades, puede ser útil considerar el límite de baja densidad, donde las propiedades del sistema se pueden estudiar sistemáticamente considerando el comportamiento de agregados de una, dos, tres, ..., moléculas.

En este capítulo proponemos un método sencillo, de carácter empírico, para la determinación de los segundos coeficientes del virial de modelos de polímeros duros. Aplicamos el método a diversos modelos de polímeros, entre los que incluimos modelos de alcanos, tanto lineales como ramificados. Las predicciones del método propuesto se comparan con cálculos numéricos exactos de los segundos coeficientes del virial, obtenidos mediante un algoritmo original que hemos desarrollado en esta tesis y que incrementa la velocidad de cálculo en al menos un orden de magnitud con respecto a algoritmos empleados con anterioridad en la literatura.¹ Así mismo, consideramos el comportamiento asintótico del segundo coeficiente del virial cuando el grado de polimerización tiende a valores infinitos.

5.1 Coeficientes del virial

La manera más sencilla de describir la ecuación de estado de un fluido a baja densidad es mediante un desarrollo en serie de potencias de la densidad:

$$Z = 1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + \dots \quad (5.2)$$

donde ρ es el número de moléculas por unidad de volumen. Los coeficientes de esta serie dependen únicamente de la temperatura y reciben el nombre de coeficientes del virial, mientras que la serie recibe el nombre de ecuación de estado del virial. Esta serie no es una simple correlación empírica a la ecuación del gas ideal sino que tiene un riguroso fundamento mecanoestadístico (Mayer y Mayer, 1977). En efecto, cada uno de los coeficientes del virial está relacionado con las interacciones entre pares, trios, ... de moléculas. Así pues, el segundo coeficiente del virial viene dado exclusivamente por las interacciones entre un par de moléculas.

Con el fin de mostrar la relación entre el segundo coeficiente del virial y las interacciones moleculares, consideremos un par de confórmers i y j , con orientaciones ω_i y

¹Nos referimos aquí a modelos de polímeros con potenciales de interacción de cuerpo duro (Bokis, Donohue y Hall, 1994; Wichert y Hall, 1994; Dautenhahn y Hall, 1994).

ω_j , respectivamente, y una distancia entre centros de masa dada por el vector \mathbf{R} .² La función de Mayer para esta configuración se define como:

$$f_{ij}(\mathbf{R}, \omega_i, \omega_j) = \exp(-\beta U(\mathbf{R}, \omega_i, \omega_j)) - 1 \quad (5.3)$$

donde $U(\mathbf{R}, \omega_i, \omega_j)$ es la energía entre el par de moléculas i y j . En términos de esta función, el segundo coeficiente del virial se obtiene de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int_0^\infty f(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (5.4)$$

donde $f(\mathbf{R})$ es la función de Mayer molecular, definida como el promedio de $f_{ij}(\mathbf{R}, \omega_i, \omega_j)$ sobre el conjunto de conformaciones y orientaciones moleculares:

$$f(\mathbf{R}) = \langle \langle f_{ij}(\mathbf{R}, \omega_i, \omega_j) \rangle_{\omega_i, \omega_j} \rangle_{ij} \quad (5.5)$$

donde $\langle \rangle_{\omega_i, \omega_j}$ indica un promedio aritmético sobre todas las orientaciones moleculares, que son equiprobables, mientras que $\langle \rangle_{ij}$ indica un promedio canónico sobre las conformaciones.

5.1.1 Evaluación numérica de los coeficientes del virial

Aunque, como se puede ver, el segundo coeficiente del virial se puede expresar en términos del potencial intermolecular, su evaluación exacta es en la mayoría de los casos un problema geométrico de gran complejidad. La dificultad estriba, en primer lugar, en la evaluación del coeficiente del virial de un solo par de confórmeros, que denominaremos B_{ij} . Este coeficiente viene dado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$B_{ij} = \int_0^\infty f_{ij}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (5.6)$$

donde f_{ij} es la función de Mayer del par de confórmeros i, j , que se obtiene como un promedio sobre todas las orientaciones posibles de dichos confórmeros:

$$f_{ij}(\mathbf{R}) = \langle f_{ij}(\mathbf{R}, \omega_i, \omega_j) \rangle_{\omega_i, \omega_j} \quad (5.7)$$

La determinación de $f_{ij}(\mathbf{R}, \omega_i, \omega_j)$ para un solo punto del espacio de posiciones y orientaciones es ya de por sí muy costosa para los sencillos modelos de polímeros que utilizamos en esta tesis, ya que la evaluación de la energía entre un par de moléculas es un problema que sólo se puede abordar mediante la determinación exhaustiva de las distancias

²Como es habitual, llamamos a cada uno de los posibles estados internos de la molécula aislada con el nombre de *estado conformacional* y denominamos a ésta con el nombre de *confórmero* cuando nos referimos a su disposición en un estado conformacional en particular.

entre los pares de centros de interacción que la constituyen. En principio, por tanto, para evaluar la función $f_{ij}(\mathbf{R}, \omega_i, \omega_j)$ de una molécula con n centros de interacción en, digamos, m puntos a lo largo del vector \mathbf{R} sería necesario determinar mn^2 distancias interatómicas. Además, sería necesario promediar las funciones así obtenidas sobre todas las orientaciones de los confórmeros. A continuación, sería necesario promediar las funciones de Mayer de cada par de confórmeros sobre todo el espacio de los confórmeros, obteniéndose finalmente la función de Mayer molecular, $f(\mathbf{R})$, a partir de la cual se obtiene el coeficiente del virial mediante integración. Queda claro, por tanto, que el cálculo de coeficientes del virial para modelos de polímeros no se puede realizar más que mediante procedimientos numéricos que además son bastante costosos.

Afortunadamente, en este capítulo vamos a considerar dos simplificaciones que reducen en cierta medida las dificultades mencionadas. En primer lugar, vamos a considerar modelos de polímeros constituidos por monómeros que interaccionan mediante el conocido potencial de esferas duras. En estas circunstancias, la función de Mayer evaluada en un punto dado, $f(\mathbf{R}, \omega_i, \omega_j)$ se convierte en una función discreta que solo admite dos valores, a saber, -1 , en el caso en el que hay solapamiento entre las moléculas o 0 en el caso contrario. Visto de otra manera, podemos considerar que para el caso de modelos de potencial duro, la función de Mayer vale siempre 0 , salvo para aquellos casos excepcionales en los que las moléculas solapan, en cuyo caso toma el valor de -1 . Basándonos en esta interpretación, en esta tesis hemos desarrollado un algoritmo que permite evaluar exactamente la función de Mayer para una orientación dada mediante una única determinación de las distancias entre pares de centros de interacción (en lugar de la determinación en m nodos discretos del vector \mathbf{R}). Teniendo en cuenta que el cálculo de las n^2 distancias entre centros de interacción es con mucho el proceso más costoso en la evaluación de los coeficientes del virial, esto supone un ahorro de un factor de m , lo que en la práctica puede significar varios días de cálculo intensivo en un ordenador personal. En segundo lugar, vamos a considerar modelos de polímeros en el marco de la aproximación de isómeros rotacionales (RIS). El empleo de esta aproximación, como ya vimos (capítulo 2, apartado 2.4), plenamente justificada a temperaturas moderadas, reduce la infinidad de confórmeros posibles a un conjunto finito—aunque posiblemente muy grande—. Para el caso en el que el número de grados de libertad torsional es reducido, la aproximación RIS permite una enumeración exhaustiva del conjunto de confórmeros, lo que permite una evaluación exacta del segundo coeficiente del virial de los modelos, al menos dentro de la aproximación RIS. Por el contrario, cuando el número de grados torsionales es elevado, el conjunto de confórmeros permanece finito pero es demasiado grande, con lo que no queda más remedio que determinar el promedio mediante el muestreo de confórmeros mediante el método de Monte Carlo (ver capítulo 4). En cualquier caso, dentro de la aproximación RIS, el segundo coeficiente del virial de una molécula flexible se puede obtener exactamente mediante un promedio discretizado

de los coeficientes del virial cruzados de todos los pares posibles de confórmers:

$$B_2 = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (5.8)$$

donde las sumatorias se extienden sobre el número total de confórmers de la molécula, mientras que x_i es el peso estadístico del confórmer i . Como quiera que los coeficientes del virial se determinan como una propiedad en el límite de baja densidad, el peso estadístico de cada confórmer viene dado de acuerdo a la población del gas ideal, es decir:

$$x_i = \frac{e^{-\beta U_{\text{intra}}(i)}}{\sum_j e^{-\beta U_{\text{intra}}(j)}} \quad (5.9)$$

donde $U_{\text{intra}}(j)$ es la energía intramolecular del confórmer j . Con el fin de omitir aquí los detalles de carácter técnico y centrarnos nada más que en los aspectos más fundamentales, remitimos al lector interesado al apéndice C para más detalles sobre la evaluación numérica de los coeficientes del virial, así como a la explicación detallada del algoritmo empleado para evaluar $f_{ij}(\mathbf{R}, \omega_i, \omega_j)$ en todos los puntos de \mathbf{R} mediante una única evaluación de las distancias entre los centros de interacción. Como ya mencionamos, este algoritmo permite un ahorro en el tiempo de cálculo de un factor de m —donde m es el número de nodos sobre el segmento de centros de masa en los que se evalúa la función de Mayer—con respecto a las metodologías empleadas previamente para el cálculo de coeficientes del virial en modelos de polímeros impulsivos (Bokis *et al.*, 1994; Wichert y Hall, 1994; Dautenhahn y Hall, 1994).

5.1.2 Coeficientes del virial de cuerpos convexos

Existe una clase especial de modelos con interacciones de cuerpo duro para los cuales se puede determinar exactamente su segundo coeficiente del virial mediante fórmulas puramente analíticas. Se trata de los modelos moleculares formados por *cuerpos convexos*, tales como la esfera, el esferocilindro o el elipsoide.

De modo sistemático, un cuerpo convexo se define como aquella forma geométrica en la que se pueden conectar cualquier par de puntos de su interior mediante una recta que yace en su totalidad dentro de dicho cuerpo. El segundo coeficiente del virial de esta clase de cuerpos se puede expresar en términos de tres propiedades geométricas características, conocidas con el nombre de *medidas fundamentales* del cuerpo convexo. Se trata del volumen, \mathcal{V} , la superficie, \mathcal{S} y el radio de curvatura, \mathcal{R} . Si bien \mathcal{V} y \mathcal{S} son nociones intuitivas que no necesitan de mayor aclaración, el radio de curvatura es algo menos familiar y su definición requiere la introducción de ciertos conceptos que pasamos a describir a continuación (Kihara, 1963; Boublik y Nezbeda, 1986). Con este fin, consideremos un cuerpo convexo cualquiera, y un sistema de coordenadas polares,

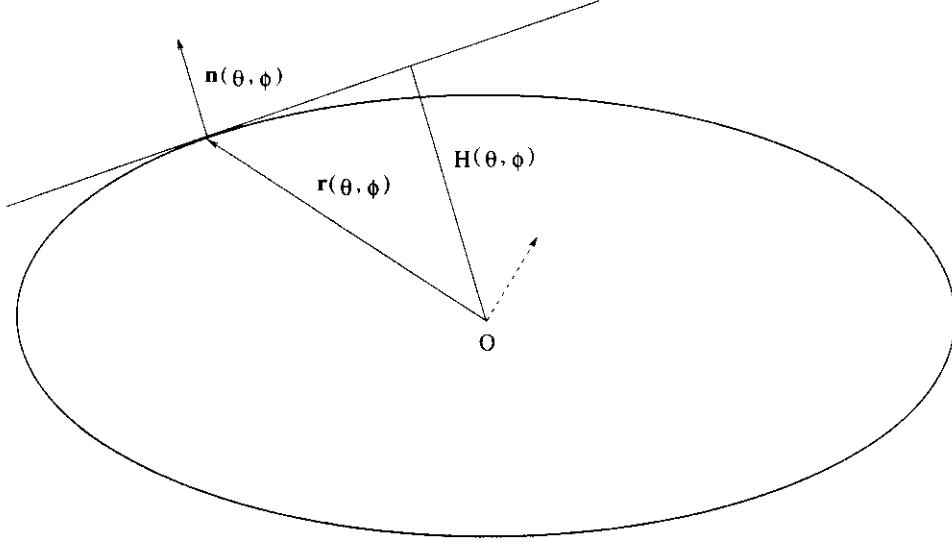


Figura 5.1: Definición de la función soporte, $H(\theta, \phi)$. Por construcción se observa que dicha función viene dada como la proyección del vector $\mathbf{r}(\theta, \phi)$ sobre el vector unitario $\mathbf{n}(\theta, \phi)$ perpendicular al plano.

caracterizadas por los ángulos θ y ϕ , sito en su interior. Para cada orientación, (θ, ϕ) , hay uno y sólo un plano tangente a la superficie del cuerpo convexo cuya normal está en la dirección (θ, ϕ) . Dicho plano recibe el nombre de plano soporte en la dirección (θ, ϕ) . Además, la distancia perpendicular desde el origen del sistema de coordenadas al plano soporte recibe el nombre de función soporte, $H(\theta, \phi)$ (ver figura 5.1).

A partir de la función soporte, el radio de curvatura se define como el promedio de dicha función sobre todas las posibles orientaciones:

$$\mathcal{R} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi H(\theta, \phi) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad (5.10)$$

Conocidas las medidas fundamentales de un par de cuerpos convexos, i y j , el segundo coeficiente del virial cruzado asociado a las interacciones entre estos dos cuerpos, B_{ij} viene dado por la siguiente ecuación (Boublik y Nezbeda, 1986):

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \left(\mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j + 3 \frac{\mathcal{S}_j}{\mathcal{S}_i} \alpha_i \mathcal{V}_i + 3 \frac{\mathcal{S}_i}{\mathcal{S}_j} \alpha_j \mathcal{V}_j \right) \quad (5.11)$$

donde α_i es conocido como parámetro de no-esfericidad del cuerpo convexo y se define en términos de las medidas fundamentales de dicho cuerpo:

$$\alpha_i = \frac{\mathcal{R}_i \mathcal{S}_i}{3\mathcal{V}_i} \quad (5.12)$$

El parámetro de no-esfericidad se puede considerar como una medida de la anisotropía del cuerpo convexo, ya que toma el valor de la unidad para el caso de una esfera, mientras que es tanto mayor cuanto más anisótropo—o “no-esférico”—sea el cuerpo. Para el caso especial en el que los cuerpos i y j son iguales, entonces el segundo coeficiente del virial toma la siguiente forma sencilla:

$$B_{ii} = \mathcal{V}_i(1 + 3\alpha_i) \quad (5.13)$$

Supongamos ahora un sistema multicomponente, formado por un gran número de cuerpos convexos. El segundo coeficiente del virial de esta mezcla multicomponente viene dado por la ecuación 5.8. Sustituyendo en dicha ecuación la expresión para los B_{ij} de un par de cuerpos convexos (Ec. 5.11), se obtiene:

$$B_2 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j + 3 \frac{S_j}{S_i} \alpha_i \mathcal{V}_i + 3 \frac{S_i}{S_j} \alpha_j \mathcal{V}_j \right) \quad (5.14)$$

Para el caso especial en el que la superficie de todos los componentes del sistema es muy similar, podemos considerar que $S_i/S_j \approx 1$, con lo que la ecuación anterior se simplifica, dando:

$$B_2 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j (\mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j + 3\alpha_i \mathcal{V}_i + 3\alpha_j \mathcal{V}_j) \quad (5.15)$$

Comparando esta resultado con la ecuación para el coeficiente del virial B_{ii} (Ec. 5.13), se concluye que el coeficiente del virial de la mezcla multicomponente se puede expresar en términos de los coeficientes del virial de los componentes por separado:

$$B_2 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j (B_{ii} + B_{jj}) \quad (5.16)$$

Una sencilla manipulación algebraica muestra que esta ecuación se puede expresar en términos de una sólo sumatoria de la siguiente forma:

$$B_2 = \sum_i x_i B_{ii} \quad (5.17)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior la expresión para B_{ii} en términos del volumen molecular y el parámetro de no esfericidad, se obtiene:

$$B_2 = \sum_i x_i (\mathcal{V}_i + 3\alpha_i \mathcal{V}_i) \quad (5.18)$$

Finalmente, si suponemos que α_i y \mathcal{V}_i no están correlacionadas entre sí, obtenemos la siguiente expresión para el segundo coeficiente del virial de la mezcla:

$$\frac{B_2}{\mathcal{V}} = 1 + 3\alpha \quad (5.19)$$

donde \mathcal{V} y α son el volumen y parámetro de no-esfericidad medios de la mezcla multi-componente de cuerpos convexos:

$$\alpha = \sum_i x_i \alpha_i \quad (5.20)$$

$$\mathcal{V} = \sum_i x_i \mathcal{V}_i \quad (5.21)$$

5.1.3 Propuesta de una metodología empírica para la determinación de coeficientes del virial de moléculas flexibles

En el apartado anterior hemos visto que el segundo coeficiente del virial de un sistema formado por cuerpos convexos de similar volumen y superficie pero distinto parámetro de no-esfericidad, es equivalente al coeficiente del virial de un cuerpo convexo con volumen igual al volumen medio y parámetro de no-esfericidad igual al parámetro de no-esfericidad medio. Este sencillo resultado puede ser de utilidad en la estimación del coeficiente del virial de modelos de polímeros constituidos por esferas duras, como los que consideramos en este capítulo, ya que si bien la forma de los distintos conformeros puede variar considerablemente, no es este el caso de su volumen y superficie, que permanecen prácticamente inalterados al pasar de un conformero a otro (Vega *et al.*, 1994).

Sin embargo, la pretensión de utilizar la ecuación 5.19 para evaluar el coeficiente del virial de nuestros modelos de polímeros presenta varias dificultades:

- La primera es que los modelos de polímeros formados por agregados de esferas duras no caen dentro de la categoría de los cuerpos convexos, con lo que el resultado de la ecuación 5.19 no es necesariamente válido para esta clase de sistemas.
- En cualquier caso, aun suponiendo que dicha ecuación pudiese proporcionar buenos resultados para sistemas formados por cuerpos no-convexos, su aplicación presenta un grave problema, ya que el valor de α para un cuerpo no-convexo no está bien definido. En efecto, aunque la superficie y el volumen están bien definidos para cualquier clase de cuerpo, no es éste el caso del radio de curvatura, ya que los cuerpos que no son convexos presentan varios planos tangentes a su superficie y normales a una dirección dada. En estas circunstancias, la función soporte, $H(\theta, \phi)$, necesaria para la determinación del radio de curvatura (ver Ec.5.10), resulta ser ambigua, presentando varios posibles valores para cada orientación (θ, ϕ) .
- Finalmente, y obviando el problema de la definición del radio de curvatura, la determinación del volumen y la superficie de un cuerpo formado por una disposición

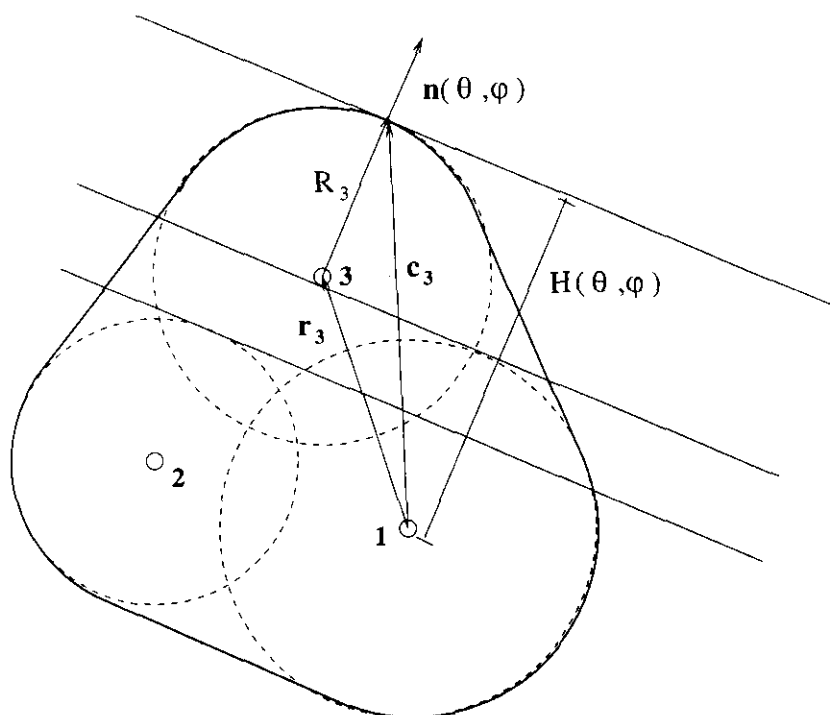


Figura 5.2: Extensión de la definición de la función soporte a sistemas formados por cuerpos no-convexos. El cuerpo no-convexo de la figura presenta tres planos tangentes a su superficie y perpendiculares a la dirección (θ, ϕ) . H_k es la distancia del origen al plano tangente a la esfera k y H es la mayor de dichas distancias. Obsérvese que c_k , vector posición del punto del plano tangente a la esfera k , se puede expresar en términos de r_k , vector posición de la esfera k y de su radio, R_k .

arbitraria de esferas duras no es en modo alguno trivial y puede exigir un gran esfuerzo de cálculo numérico.

En este apartado presentamos dos metodologías empíricas para estimar algo así como un radio de curvatura *efectivo* para cuerpos no-convexos. Posteriormente, mostraremos que empleando estos procedimientos, la ecuación 5.19 se convierte en una buena aproximación para la estimación de coeficientes del virial de cuerpos no-convexos, incluidos modelos de polímeros de hasta cien eslabones.

El método del radio de curvatura generalizado de Alejandro et al.

Este método se puede considerar como una generalización de la función soporte, $H(\theta, \phi)$, para sistemas constituidos por disposiciones arbitrarias de esferas duras. En efecto, la dificultad de determinar $H(\theta, \phi)$ en cuerpos no-convexos estriba en el hecho de que,

perpendiculares a la dirección (θ, ϕ) , pueden haber varios planos tangentes a la superficie del cuerpo—en lugar de sólo uno, como en los cuerpos convexos. Por este motivo, no se puede definir $H(\theta, \phi)$ como la distancia al origen del plano perpendicular a (θ, ϕ) y tangente a la superficie, ya que al haber varios de estos planos, hay a su vez varias distancias. Si llamamos H_k a la distancia del origen al plano tangente a la esfera k y perpendicular a la dirección (θ, ϕ) , entonces Alejandro, Martínez-Casas y Chapela (1988) definen una función soporte generalizada como el valor máximo de dichas distancias:

$$H(\theta, \phi) = \max(H_k) \quad (5.22)$$

Una vez eliminada la ambigüedad asociada a la definición de la función soporte, el radio de curvatura generalizado propuesto por Alejandro *et al.* (1988) se calcula sencillamente utilizando la propia definición de radio de curvatura, de acuerdo a la ecuación 5.10. Este procedimiento equivale a asignarle al cuerpo no-convexo el radio de curvatura de un cuerpo convexo efectivo formado al “empapelar” el cuerpo no-convexo mediante papel de celofán, por así decirlo (ver figura 5.2).

Para determinar $H(\theta, \phi)$ en la práctica, tenemos en cuenta que para cada esfera, la distancia H_k viene dada mediante la siguiente relación:

$$H_k = \mathbf{n} \cdot \mathbf{c}_k \quad (5.23)$$

donde \mathbf{c}_k es el vector posición de aquel punto del plano que es tangente a la esfera k y \mathbf{n} es un vector unitario en la dirección (θ, ϕ) (ver figura 5.2). A continuación, expresamos \mathbf{c}_k de acuerdo a la siguiente relación:

$$\mathbf{c}_k = \mathbf{r}_k + \mathbf{n} R_k \quad (5.24)$$

donde \mathbf{r}_k es el vector posición del centro de la esfera k y R_k su correspondiente radio. Por consiguiente, sustituyendo la expresión de \mathbf{c}_k en la ecuación 5.23, se obtiene:

$$H_k = \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{n} + R_k \quad (5.25)$$

La función soporte generalizada se calcula entonces de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$H(\theta, \phi) = \max(\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{n} + R_k) \quad (5.26)$$

Una vez determinada la función $H(\theta, \phi)$, se obtiene \mathcal{R} mediante integración numérica de la ecuación 5.10.

Conocido \mathcal{R} , utilizamos la ecuación 5.12 para determinar el parámetro de no-esfericidad del confórmero estudiado. Con este fin, se determina el volumen y la superficie de dicho confórmero mediante el efectivo algoritmo de Dodd y Theodorou (1991). A continuación, el coeficiente del virial del confórmero se obtiene utilizando la ecuación 5.13, mientras que el coeficiente del virial de la molécula se obtiene promediando sobre todos los valores de α de acuerdo a la ecuación 5.19.

El método del radio de curvatura del paralelepípedo efectivo

Como veremos posteriormente, el método del Radio de Curvatura Generalizado proporciona resultados relativamente buenos para diversos modelos de moléculas flexibles de hasta aproximadamente 60 eslabones. Un problema de este método es que requiere una integración numérica bidimensional, lo que a la larga puede suponer un coste computacional bastante grande (considerese que para calcular el segundo coeficiente del virial de una molécula flexible es necesario calcular los coeficientes del virial de cada uno de sus conformeros, tal y como indica la ecuación 5.17).

En este apartado, presentamos un método que proporciona resultados por lo general algo mejores y que es además computacionalmente menos costoso (Vega, MacDowell y Padilla, 1996; MacDowell y Vega, 1998a). Este método está basado en la idea, utilizada ampliamente en el estudio de polímeros, de que el tensor de inercia de una molécula da una idea de su distribución espacial. Consideramos además que dicha distribución espacial se puede hacer corresponder con la de un cuerpo convexo efectivo con iguales momentos principales de inercia. Una vez establecida esta intuitiva relación entre la molécula flexible y el cuerpo efectivo, suponemos que podemos asignarle a dicha molécula el radio de curvatura del cuerpo convexo efectivo.

Para explicar cómo se implementa el método en la práctica, procedamos por partes:

Determinación de los momentos de inercia de la molécula En principio, podríamos asignarle a cada centro de la esfera que constituye la molécula una masa puntual de unidades arbitrarias y calcular el momento de inercia correspondiente. A efectos de la determinación del coeficiente del virial, sin embargo, resulta más apropiado que el momento de inercia dé cuenta de la distribución de *volumen*, y no de la distribución de *masa*, que poco tiene que decir sobre el volumen excluido de las moléculas. Por este motivo, lo que determinamos es el momento de inercia de un sistema formado por bolas de masa uniforme y diámetro, d , igual al diámetro de las esferas duras que lo componen. Llamaremos *masa efectiva*, μ^l , al peso asignado de este modo a una bola l , para no confundirla con la masa habitual que cabría atribuirle a los átomos que representa.

Para determinar el tensor de inercia de este sistema, consideremos el conjunto de vectores $\{\mathbf{r}^l\}_{l=1,n}$, cada uno de cuyos elementos determina la posición del centro de la bola l con respecto a un sistema de referencia, \mathcal{O} , sito en el centro de masa efectiva de la molécula. Supongamos además que \mathbf{i}^{*l} es el tensor de inercia de la bola l referido a su propio centro de masa efectiva. De acuerdo al teorema de Steiner (Landau y Lifshitz, 1975), el tensor de inercia de dicha bola referido a \mathcal{O} , \mathbf{i}^l , es entonces:

$$i_{ik}^l = i_{ik}^{*l} + \mu^l ((r_j^l)^2 \delta_{ik} - r_i^l r_k^l) \quad (5.27)$$

donde i_{ij}^l e i_{ij}^{*l} son los componentes ij de los tensores \mathbf{i}^l e \mathbf{i}^{*l} , respectivamente; r_i^l es el componente i del vector \mathbf{r}^l y δ_{ij} es el componente ij del tensor unidad o “ δ ” de Kronecker; mientras que se entiende que se debe sumar sobre aquellos índices (j en este caso) que

no figuran en el lado izquierdo de la igualdad, de acuerdo a la notación tensorial de Einstein (Landau y Lifshitz, 1975).

Si consideramos ahora el teorema de aditividad del tensor de inercia (Landau y Lifshitz, 1975), según el cual el tensor de inercia de un cuerpo referido a un sistema de referencia es igual a la suma de los tensores de inercia de sus partes, referidos al mismo sistema de referencia, obtenemos que el momento de inercia del sistema, I , referido al sistema de referencia \mathcal{O} , es:

$$I_{ik} = \sum_{l=1}^n \mathfrak{i}_{ik}^{*l} + \sum_{l=1}^n \mu^l [(r_j^l)^2 \delta_{ik} - r_i^l r_k^l] \quad (5.28)$$

Ahora bien, el tensor de inercia de una bola de masa uniforme referido al centro de masa de dicha bola, \mathfrak{i}^{*l} , es:

$$\mathfrak{i}_{ik}^{*l} = \frac{1}{10} \mu^l (d^l)^2 \delta_{ik} \quad (5.29)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación para el tensor de inercia del modelo de bolas se obtiene, finalmente:

$$I_{ik} = \sum_{l=1}^n \mu^l \left[\left(\frac{1}{10} (d^l)^2 + (r_j^l)^2 \right) \delta_{ik} - r_i^l r_k^l \right] \quad (5.30)$$

Una vez determinados los elementos del tensor de inercia de acuerdo a la ecuación anterior, los momentos principales de inercia, I_1 , I_2 e I_3 se determinan mediante una sencilla diagonalización del tensor de inercia, I .

Determinación de las aristas del paralelepípedo efectivo Como ya comentamos, la idea general del método consiste en determinar el radio de curvatura efectivo del confórmero a partir del radio de curvatura de un cuerpo efectivo con iguales momentos principales de inercia. El cuerpo efectivo debe reunir al menos las siguientes características:

1. Debe ser un cuerpo convexo, para que tenga bien definido su radio de curvatura.
2. Debe tener un radio de curvatura conocido y sencillo en términos de sus parámetros.
3. Debe tener una expresión sencilla y conocida para sus momentos de inercia, pues es a partir de estas expresiones que se determinarán los parámetros geométricos del cuerpo convexo efectivo.
4. La simetría del cuerpo debe ser tal que admita tres momentos de inercia principales distintos, para dar cuenta de la máxima asimetría posible esperable en los confórmeros de la molécula.

El cuerpo más sencillo que reúne estas cuatro características es el paralelepípedo, caracterizado por tres aristas, a , b y c que forman ángulos rectos entre sí. Los momentos principales de un paralelepípedo vienen dados de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$I_a = \frac{\mathcal{M}}{12}(b^2 + c^2) \quad (5.31)$$

$$I_b = \frac{\mathcal{M}}{12}(a^2 + c^2) \quad (5.32)$$

$$I_c = \frac{\mathcal{M}}{12}(a^2 + b^2) \quad (5.33)$$

donde \mathcal{M} es la masa del paralelepípedo, que se supone igual a la masa efectiva del modelo de bolas:

$$\mathcal{M} = \sum_{l=1}^n \mu^l \quad (5.34)$$

Si definimos los parámetros del paralelepípedo de tal modo que $a < b < c$, entonces $I_a > I_b > I_c$. En consecuencia, si reducimos las aristas mediante el parámetro c y los momentos principales de inercia por el momento I_a , obtenemos unos parámetros y momentos de inercia reducidos, a^* , b^* y I_b^* , I_c^* que son siempre menores o iguales a la unidad. En términos de estas unidades reducidas, los momentos de inercia son:

$$I_b^* = \frac{a^{*2} + 1}{b^{*2} + 1} \quad (5.35)$$

$$I_c^* = \frac{a^{*2} + b^{*2}}{b^{*2} + 1} \quad (5.36)$$

Sumando y restando ambas expresiones, se obtiene que los parámetros reducidos del paralelepípedo son:

$$a^{*2} = \frac{\Delta I^+ - 1}{1 - \Delta I^-} \quad (5.37)$$

$$b^{*2} = \frac{1 + \Delta I^-}{1 - \Delta I^-} \quad (5.38)$$

donde hemos definido $\Delta I^+ = I_c^* + I_b^*$ y $\Delta I^- = I_c^* - I_b^*$. Para determinar el valor de los parámetros a , b y c del paralelepípedo efectivo, ordenamos los momentos de inercia del sistema de bolas, determinados mediante diagonalización de la ecuación 5.30, de tal modo que $I_1 > I_2 > I_3$. Una vez ordenados, igualamos los momentos de inercia del paralelepípedo con los del sistema de bolas,

$$I_a = I_1 \quad (5.39)$$

$$I_b = I_2 \quad (5.40)$$

$$I_c = I_3 \quad (5.41)$$

y a continuación empleamos las ecuaciones 5.37, 5.38 para determinar a^{*2} y b^{*2} . Para obtener el valor de estos parámetros en unidades absolutas, expresamos el momento de inercia I_a en términos de b^* :

$$I_a = \frac{\mathcal{M}}{12} c^2 (b^{*2} + 1) \quad (5.42)$$

Despejando c de esta relación, obtenemos finalmente:

$$c = \left(\frac{12I_a}{\mathcal{M}(b^{*2} + 1)} \right)^{1/2} \quad (5.43)$$

Conocido el valor absoluto de c , los valores absolutos de a y b se obtienen sencillamente, ya que $a = a^*c$ y $b = b^*c$.

Determinación del radio de curvatura En el sub-apartado anterior hemos visto cómo determinar las aristas que caracterizan la forma del paralelepípedo efectivo, a , b y c . Para obtener el radio de curvatura efectivo que le asignamos al confórmero cuyo coeficiente del virial deseamos calcular, no queda ya sino determinar el radio de curvatura del paralelepípedo, que viene dado de acuerdo a la siguiente ecuación (Hadwiger, 1955):

$$\mathcal{R} = \frac{a + b + c}{4} \quad (5.44)$$

Para determinar el parámetro de no-esfericidad del confórmero estudiado, se sustituye el radio de curvatura de la ecuación precedente, junto con el volumen y superficie de la molécula—que no del paralelepípedo—en la ecuación 5.12. La evaluación de la superficie y el volumen de la molécula se realiza mediante un método muy eficiente desarrollado recientemente por Dodd y Theodorou (1991). Este método permite incrementar la velocidad de cálculo en varios ordenes de magnitud con respecto a algoritmos anteriores (Alejandre *et al.*, 1988). A continuación, el coeficiente del virial del confórmero se estima utilizando la ecuación 5.13, mientras que el coeficiente del virial de la molécula se estima promediando sobre todos los valores de α de acuerdo a la ecuación 5.19.

Antes de abandonar este apartado y comparar las predicciones de los métodos de geometría convexa con datos numéricos de los coeficientes del virial de diversos modelos de polímeros, puede resultar interesante expresar el radio de curvatura de la ecuación \mathcal{R} , en términos de los momentos principales de la molécula. Con este fin, manipulamos las ecuaciones 5.31–5.33, para expresar el valor de las aristas del paralelepípedo en términos de los momentos de inercia:

$$a^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{12I_b}{\mathcal{M}} + \frac{12I_c}{\mathcal{M}} - \frac{12I_a}{\mathcal{M}} \right) \quad (5.45)$$

$$b^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{12I_a}{\mathcal{M}} + \frac{12I_c}{\mathcal{M}} - \frac{12I_b}{\mathcal{M}} \right) \quad (5.46)$$

$$c^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{12I_a}{\mathcal{M}} + \frac{12I_b}{\mathcal{M}} - \frac{12I_c}{\mathcal{M}} \right) \quad (5.47)$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación 5.44, obtenemos:

$$\mathcal{R} = \sqrt{\frac{3}{8\mathcal{M}}} \left\{ \sqrt{I_a + I_b - I_c} + \sqrt{I_a + I_c - I_b} + \sqrt{I_b + I_c - I_a} \right\} \quad (5.48)$$

Si ahora asignamos los momentos de inercia del paralelepípedo a los momentos de inercia principales de la molécula flexible como hicieramos en las ecuaciones 5.39–5.41; y consideramos un sistema de referencia principal, en el que el tensor de inercia es diagonal, el radio de curvatura se expresa como:

$$\mathcal{R} = \sqrt{\frac{3}{8\mathcal{M}}} \left\{ \sqrt{\sum (b_l + 2x_l^2)} + \sqrt{\sum (b_l + 2y_l^2)} + \sqrt{\sum (b_l + 2z_l^2)} \right\} \quad (5.49)$$

donde x_l , y_l y z_l son las coordenadas cartesianas del vector \mathbf{r}^l expresadas con respecto al sistema de referencia principal; mientras que b_l es el momento de inercia de una bola de densidad uniforme, masa μ_l y diámetro d_l :

$$b_l = \frac{1}{10} \mu_l d_l^2 \quad (5.50)$$

Aunque la ecuación 5.49 no es particularmente útil para determinar \mathcal{R} , lo que se hace con menos coste utilizando el procedimiento descrito anteriormente, permite mostrar explícitamente la estrecha relación entre la metodología propuesta y el radio de giro de la molécula, que se puede definir también en términos de sus momentos principales de inercia.³

5.1.4 Modelos de potencial

En este capítulo vamos a considerar modelos de polímeros dentro del marco de la aproximación de ligaduras flexibles, en la que fijamos la distancia de enlace y el ángulo de enlace a sus valores de equilibrio, ℓ_0 y θ_0 , respectivamente. Además, vamos a considerar la aproximación de isómeros rotacionales para el muestreo de los ángulos torsionales, lo que permite discretizar el conjunto de conformeros de los modelos. Consideramos además que las interacciones no-locales, así como las interacciones intermoleculares, están descritas por un potencial de esferas duras, de la forma:

$$u_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq d \\ 0 & r > d \end{cases} \quad (5.51)$$

donde d es el diámetro de los distintos centros de interacción, que se considerarán todos equivalentes.

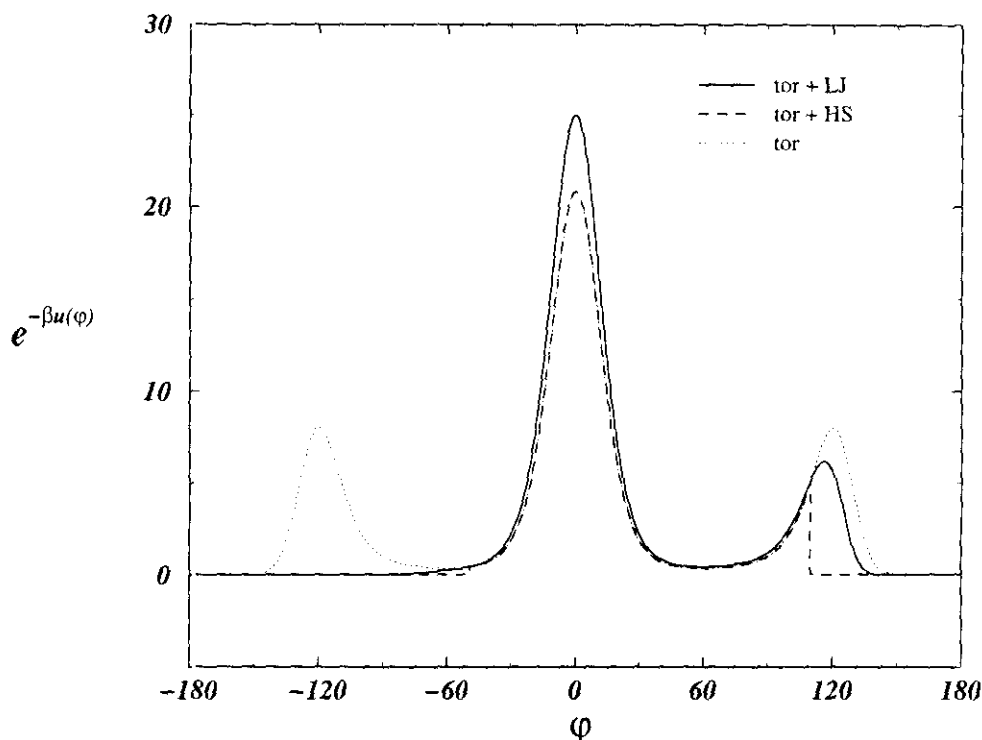


Figura 5.3: Representación del factor de Boltzmann de la energía de interacción del pentano cuando el primer grado de libertad torsional está fijo en la posición g^+ , mientras que el segundo grado de libertad torsional, φ , puede variar. La línea continua muestra el factor de Boltzmann para un modelo con potencial torsional Ryckaert-Bellemans e interacciones entre el primer y quinto átomo tipo Lennard-Jones. La línea discontinua muestra el mismo modelo, pero con el potencial LJ sustituido por un potencial de esferas duras. La línea punteada muestra las interacciones en ausencia de potencial entre el primer y quinto átomo.

El modelo de Flory

En lo que sigue llamaremos modelo de Flory a un modelo con interacciones de cuerpo duro que pretende describir cualitativamente el comportamiento de un modelo realista de hidrocarburo con caracter repulsivo. Así pues, supondremos una distancia de enlace entre los átomos de 1.53 \AA y un diámetro duro de 3.7109 \AA , que es el diámetro Barker-Henderson (Barker y Henderson, 1967) que cabría atribuirle a un centro de interacción tipo Lennard-Jones con $\epsilon/k_B = 72 \text{ K}$ y $\sigma = 3.923 \text{ \AA}$ a la temperatura de 366.88 K .

³En efecto, el radio de giro de una molécula está estrechamente relacionado con los momentos principales de inercia. Para ver esta relación basta con determinar la traza del tensor de inercia diagonalizado.

Para evitar complicaciones, le asignamos a todos los ángulos de enlace el mismo valor, $\theta_0 = 109.47^\circ$, que es aproximadamente el valor del ángulo tetraédrico. La energía efectiva de la barrera torsional, D_g , la evaluamos tal y como se explicó en el apartado 2.4, empleando como potencial torsional continuo el conocido potencial de Ryckaert y Bellemans (1978).

Desgraciadamente, la aproximación de isómeros rotacionales presenta dificultades para un modelo de esferas duras, ya que hay ciertas conformaciones, como la g^+g^+ , que resultan en el solapamiento de las esferas duras cuya posición relativa describe dicha secuencia. Tales secuencias, sin embargo, no están del todo prohibidas en el modelo continuo, ya que una pequeña relajación de los ángulos de enlace permite evitar las regiones de solapamiento. Para ilustrar este punto, mostramos en la figura 5.3 el factor de Boltzmann de los conformeros del pentano cuando el primer ángulo torsional ha sido fijado a su posición g^+ , mientras que el segundo ángulo de enlace, φ , se permite variar. De acuerdo a la figura, cuando las interacciones no-locales son de tipo Lennard-Jones, el conformero tipo g^+g^- está prácticamente prohibido—se trata del conocido efecto pentano—mientras que el conformero g^+g^+ aparece con una probabilidad significativa. Por el contrario, si sustituimos el potencial Lennard-Jones por un potencial de esferas duras, entonces se produce solapamiento entre la primera y la última esfera dura un poco antes de alcanzarse el ángulo $\varphi = 120^\circ$. Sin embargo, una pequeña relajación de apenas 10° evitaría el solapamiento. Por este motivo, suprimir la posibilidad del conformero g^+g^+ , que representa a la molécula cuando ésta se encuentra en dicho entorno, no sería razonable.

Para evitar este problema, a lo largo de todo el capítulo incluiremos las interacciones entre pares de átomos separados por exactamente cuatro enlaces dentro de la familia de interacciones locales (Flory, 1969), en lugar de considerar que dichos pares interaccionan mediante el potencial no-local de esferas duras. Así pues, consideramos que la energía entre secuencias de tipo g^+g^+ y g^-g^- es la que le correspondería a dos enlaces de tipo gauche—sin energía local alguna—mientras que a las secuencias g^+g^- y g^-g^+ les asignamos una energía adicional, $D_{g^+g^-}$, que da cuenta del efecto pentano. Es decir, consideramos que la energía torsional de la molécula viene dada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$U_{intra}^{local}(i) = n_g(i) D_g + n_{g^+g^-}(i) D_{g^+g^-} \quad (5.52)$$

donde $n_{g^+g^-}(i)$ es el número de disposiciones g^+g^- del conformero i , mientras que a $D_{g^+g^-}$ le asignamos el valor recomendado por Flory (1969) de 8373.6 J/mol

El modelo de Rosario Discretizado

Aparte del modelo de Flory, vamos a considerar un modelo menos realista que pretende ser el análogo discretizado del familiar modelo de cuentas, o, en inglés, “pearl neck-lace model”. Con este fin, suponemos que el diámetro de las esferas es igual a la longitud de

Modelo	ℓ_0^*	θ_0	D_g	D_{g+g^-}
Flory	0.4123	109.47	3337.83	8373.6
Largo	1.0000	109.47	3337.83	8373.6
Abierto	0.4123	120.00	3337.83	8373.6
Rosario	1.0000	104.48	0.00	0.0

Tabla 5.1: Tabla con los parámetros característicos de los distintos modelos de polímero utilizados en este capítulo. ℓ_0^* es la distancia de enlace en unidades del diámetro duro. θ_0 viene dado en grados y D_g y D_{g+g^-} en unidades de J/mol

enlace; y que el ángulo de enlace es $\theta_0 = 104.4775^\circ$.⁴ Además, para dotar al modelo de la máxima libertad de rotación, suponemos que $D_g = D_{g+g^-} = 0 J/mol$

Además de estos dos modelos, consideramos otras tantas variantes que resultan de modificar alguno de los parámetros característicos del modelo de Flory. Esto nos permitirá posteriormente, estudiar la variación de los coeficientes del virial con los parámetros moleculares. En el *modelo Alargado*, conservamos todas las características del modelo de Flory salvo la longitud de enlace, que se aumenta y toma un valor igual al diámetro duro, $\ell = d$. Por el contrario, en el *modelo Abierto*, conservamos los parámetros del modelo de Flory, con la salvedad del ángulo de enlace, que abrimos hasta alcanzar un valor de 120° . En la tabla 5.1 se muestran resumidas las características de cada modelo.

Obsérvese que a pesar de que las interacciones intermoleculares son de cuerpo duro, el modelo de Flory y sus variantes—modelo Alargado y modelo Abierto—tienen unos coeficientes del virial dependientes de la temperatura, en virtud de la dependencia de la población conformacional con la misma. Todos los datos presentados en este capítulo en los que intervienen promedios de poblaciones conformacionales dependientes de la temperatura han sido obtenidos a $T = 366.88 K$.

5.1.5 Resultados para confórmers de alcanos lineales

Hemos determinado numéricamente el segundo coeficiente del virial de los distintos confórmers de una gran variedad de alcanos, dentro del marco del modelo de Flory. Dichos coeficientes se obtienen considerando cada confórmer como una molécula rígida y calculando su propio volumen excluido. Una vez obtenido el B_2 exacto mediante el método numérico que describimos en el apéndice C, así como el volumen, el parámetro de no-esfericidad resultante se determina empleando la ecuación 5.13.

Los valores obtenidos de α para un modelo de n-hexano se muestran en la tabla 5.2. En la misma tabla se muestran también los valores de α estimados mediante el método

⁴Este valor ha sido obtenido a partir del promedio del coseno del ángulo que forman un trio de esferas tangentes con rotación libre. Es decir, $\theta_0 = \arccos(\langle \cos\theta \rangle)$.

conformero	V/d^3	α_{exct}	α_{RCPE}	α_{RCG}	α_{RCPE^*}
<i>ttt</i>	2.0320	1.4253	1.4495	1.4398	1.4174
<i>ttg</i>	2.0261	1.3795	1.4119	1.3889	1.3799
<i>tgt</i>	2.0261	1.3807	1.4064	1.3946	1.3743
<i>tgg</i>	2.0202	1.3215	1.3613	1.3389	1.3292
<i>gtg</i>	2.0202	1.3282	1.3701	1.3415	1.3380
<i>gtg'</i>	2.0202	1.3371	1.3695	1.3541	1.3374
<i>ggg</i>	2.0143	1.2758	1.3192	1.3031	1.2871

Tabla 5.2: Parámetro de no-esfericidad para distintos conformeros del n-hexano, modelo de Flory. Para abreviar, se omite el signo de los enlaces g . Cuando en una misma secuencia aparecen enlaces g de signo opuesto, se designa uno de ellos como g' . α_{exct} es el valor exacto obtenido imponiendo el segundo coeficiente del virial estimado numéricamente en la ecuación 5.13. α_{RCPE} es el valor estimado a partir del método del Radio de Curvatura del Paralelepípedo Efectivo. α_{RCG} es el valor estimado a partir del método del Radio de Curvatura Generalizado. α_{RCPE^*} es el valor estimado mediante el método RCPE y modificado mediante la corrección de la ecuación 5.55.

del Radio de Curvatura del Paralelepípedo Efectivo (RCPE) y el método del Radio de Curvatura Generalizado (RCG). Como se puede ver, ambos métodos predicen el valor de α en buena aproximación, aunque mostrando siempre valores algo más elevados.

Estudiando en mayor profundidad las diferencias entre el valor exacto de α y el valor predicho por los métodos RCPE y RCG se observa que las diferencias entre α_{RCPE} y α_{exct} son casi constantes, mientras que las diferencias entre α_{RCG} y α_{exct} disminuyen a medida que aumenta el número de enlaces *gauche* de la molécula.

La tendencia sistemática obtenida por el método RCPE permite vislumbrar una sencilla estrategia para mejorar las predicciones. En efecto, puesto que las diferencias entre α_{RCPE} y α_{exct} son casi constantes, podemos sumarle a α_{RCPE} un término de corrección que elimine dicha diferencia, lo que resultaría en una mejora del acuerdo para *todos* los conformeros. Con este fin, tomamos un conformero de referencia, cuyo α suponemos que conocemos exactamente. En tal caso, las predicciones del método RCPE pueden mejorarse considerablemente empleando la siguiente ecuación:

$$\alpha_{\text{RCPE}^*} = \alpha_{\text{RCPE}} + (\alpha_{\text{exct}}^{\text{ref}} - \alpha_{\text{RCPE}}^{\text{ref}}) \quad (5.53)$$

donde el subíndice “RCPE*” designa la predicción de α realizada mediante el método RCPE más un término corrector y el superíndice “ref” indica el valor de α de un conformero de referencia. Por conveniencia, escogemos como conformero de referencia el conformero “todo-trans”, en el que todos los ángulos torsionales se encuentran en su estado “trans”. El motivo de tomar el conformero todo-trans como referencia es que

confórmero	\mathcal{V}/d^3	α_{exct}	α_{RCPE}	α_{RCG}	$\alpha_{\text{RCPE}*}$
<i>ttttt</i>	2.6337	1.6318	1.6536	1.6539	1.6303
<i>ttttg</i>	2.6277	1.5870	1.6211	1.6012	1.5978
<i>tttgt</i>	2.6277	1.5853	1.6126	1.5996	1.5893
<i>ttgtt</i>	2.6277	1.5809	1.6143	1.5803	1.5910
<i>tttgg</i>	2.6218	1.5255	1.5684	1.5413	1.5451
<i>ttggt</i>	2.6218	1.5143	1.5535	1.5182	1.5302
<i>gtttg</i>	2.6218	1.5410	1.5828	1.5482	1.5595
<i>gtttg'</i>	2.6218	1.5413	1.5762	1.5551	1.5529
<i>gttgt</i>	2.6218	1.5387	1.5762	1.5422	1.5529
<i>gttg't</i>	2.6218	1.5212	1.5642	1.5248	1.5409
<i>gtggt</i>	2.6218	1.5318	1.5737	1.5397	1.5504
<i>gtg'tt</i>	2.6218	1.5430	1.5697	1.5591	1.5465
<i>tgtgt</i>	2.6218	1.5347	1.5655	1.5549	1.5423
<i>tgtg't</i>	2.6218	1.5454	1.5619	1.5672	1.5386
<i>gggtt</i>	2.6159	1.4753	1.5164	1.4985	1.4931
<i>ggttg</i>	2.6159	1.4814	1.5261	1.4935	1.5028
<i>ggttg'</i>	2.6159	1.4523	1.5138	1.4663	1.4905
<i>tgggt</i>	2.6159	1.4801	1.5102	1.4887	1.4869
<i>tggtg</i>	2.6159	1.4314	1.4974	1.4573	1.4741
<i>tggtg'</i>	2.6159	1.4801	1.5163	1.4984	1.4930
<i>tgtgg</i>	2.6159	1.4469	1.5078	1.4782	1.4845
<i>tgtg'g'</i>	2.6159	1.4889	1.5244	1.5115	1.5011
<i>gtgtg</i>	2.6159	1.4850	1.5280	1.5042	1.5047
<i>gtg'tg</i>	2.6159	1.5042	1.5350	1.5286	1.5117
<i>gtg'tg'</i>	2.6159	1.4937	1.5346	1.5139	1.5114
<i>ggggg</i>	2.6100	1.4300	1.4666	1.4641	1.4434
<i>gggtg</i>	2.6100	1.3944	1.4639	1.4309	1.4407
<i>gggtg'</i>	2.6100	1.4386	1.4835	1.4676	1.4602
<i>ggtgg</i>	2.6100	1.3253	1.4353	1.3940	1.4120
<i>ggtg'g'</i>	2.6100	1.4333	1.4754	1.4609	1.4521
<i>ggggg</i>	2.6040	1.3882	1.4323	1.4314	1.4090
Δ	-	-	2.9	1.4	1.3

Tabla 5.3: Parámetro de no-esfericidad para distintos confórmeros del octano, modelo de Flory. Δ es la desviación porcentual media de los α estimados, medida con respecto a los valores exactos. Resto de la notación como en la tabla 5.2.

cuando un n-alcano se encuentra en tal disposición su forma se asemeja mucho a la de un esferocilindro de diámetro d y longitud igual a la distancia entre los grupos CH_3 . Ahora bien, el esferocilindro es un cuerpo convexo cuyo radio de curvatura, \mathcal{R}_{efc} , está dado por la siguiente ecuación (Boublik y Nezbeda, 1986):

$$\mathcal{R}_{efc} = \frac{L}{4} + \frac{d}{2} \quad (5.54)$$

donde L es la longitud del esferocilindro. Por lo tanto, el valor del factor de corrección de la ecuación 5.53 se puede estimar fácilmente con gran precisión con tal de escoger el confórmero todo-trans como confórmero de referencia. En tal caso, determinamos el parámetro de no-esfericidad de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\alpha_{RCPE*} = \frac{\mathcal{R}S}{3\mathcal{V}} + \frac{(L/4 + d/2 - \mathcal{R}_{tt,t})S_{tt,t}}{3\mathcal{V}_{tt,t}} \quad (5.55)$$

donde el subíndice “ $tt \cdot t$ ” designa las propiedades del confórmero en su disposición todo-trans y se entiende que los radios de curvatura aparecidos explícitamente en la fórmula se determinan mediante el método RCPE.

En la última columna de la tabla 5.2 mostramos las predicciones de α cuando se emplea el método RCPE con corrección (RCPE*). Como se puede ver, el acuerdo con el valor determinado numéricamente es ahora excelente, con errores del orden del 1 %. Para corroborar la bondad del método RCPE*, mostramos en la tabla 5.3 las predicciones obtenidas para el octano, siempre dentro del marco del modelo de Flory. Como se puede apreciar, los tres métodos dan resultados razonables, aunque una inspección a primera vista muestra que los métodos RCG y RCPE* son más precisos. En la última fila de la tabla, mostramos las desviaciones porcentuales medias de cada uno de los métodos, medidas con respecto a los valores exactos (tercera columna). Como se puede ver, los métodos RCG y RCPE* muestran desviaciones medias muy similares, inferiores al 2%. Sin embargo, el método RCPE* tiene la ventaja de ser computacionalmente menos costoso.

En favor del método RCPE podemos decir que la corrección empírica que hemos propuesto es en todos los casos bastante pequeña, disminuyendo además a medida que aumenta el tamaño del alcano considerado. Para ilustrar este punto mostramos el valor de la corrección, que denominamos α_{corr} , en función del número de n-meros (ver figura 5.4). Como queda patente, para valores de $n > 20$ la corrección es realmente pequeña, con lo que el método RCPE y el método RCPE* se vuelven prácticamente equivalentes. Como curiosidad, mostramos también la misma gráfica a una escala mayor, donde se aprecia un claro efecto par-impar en el valor de α_{corr} . Este efecto es debido a que la aproximación del esferocilindro es algo más apropiada para los alcanos con número par de carbonos que para los que presentan un número impar.

conórmero	V/d^3	α_{exct}	α_{RCPE}	α_{RCG}	$\alpha_{\text{RCPE*}}$
2-metilpentano					
tt	2.0215	1.3459	1.3625	1.3640	1.3304
tg^-	2.0155	1.3108	1.3333	1.3307	1.3011
g^-g^+	1.9743	1.2406	1.2657	1.2598	1.2336
g^+g^+	2.0155	1.2927	1.3189	1.3162	1.2868
g^-g^-	1.9684	1.2047	1.2377	1.2277	1.2055
3,3-dimetilpentano					
tt	2.2949	1.2791	1.2964	1.3151	1.2632
tg^+	2.2949	1.2789	1.2979	1.3149	1.2648
g^+g^+	2.2949	1.2697	1.2900	1.3078	1.2568
g^+g^-	2.2544	1.2352	1.2529	1.2659	1.2198
3-etilpentano					
ttg^+	2.2691	1.3057	1.3264	1.3290	1.2933
ttt	2.2689	1.3056	1.3264	1.3289	1.2932
tg^-g^+	2.2692	1.3055	1.3265	1.3291	1.2934
tg^-t	2.3103	1.3649	1.3781	1.3890	1.3450
tg^+g^+	2.2632	1.2744	1.3035	1.3011	1.2704
tg^+t	2.3044	1.3247	1.3482	1.3556	1.3150
$g^-g^+g^-$	2.1816	1.1675	1.1946	1.1887	1.1614
3-etil,3-metilpentano					
ttg^+	2.5837	1.2991	1.3205	1.3463	1.2972
ttt	2.5430	1.2748	1.2947	1.3126	1.2714
tg^-g^+	2.5432	1.2657	1.2887	1.3059	1.2655
tg^-t	2.5837	1.3076	1.3296	1.3530	1.3063
tg^+g^+	2.5838	1.3078	1.3297	1.3531	1.3064
tg^+t	2.5837	1.3171	1.3364	1.3599	1.3131
$g^-g^+g^-$	2.5433	1.2747	1.2949	1.3127	1.2716
2,3,4-trimetilpentano					
tt	2.5545	1.3098	1.3211	1.3446	1.2978
tg^+	2.5897	1.3353	1.3469	1.3768	1.3236
tg^-	2.5486	1.2847	1.3007	1.3228	1.2774
g^+g^+	2.5432	1.2775	1.2904	1.3148	1.2671
g^+g^-	2.5021	1.2273	1.2441	1.2612	1.2208
g^-g^+	2.5432	1.2816	1.2951	1.3183	1.2718

Tabla 5.4: Parámetro de no-esfericidad para conórmeros de diversos alcanos ramificados, modelo de Flory. Notación igual a la de la tabla 5.2

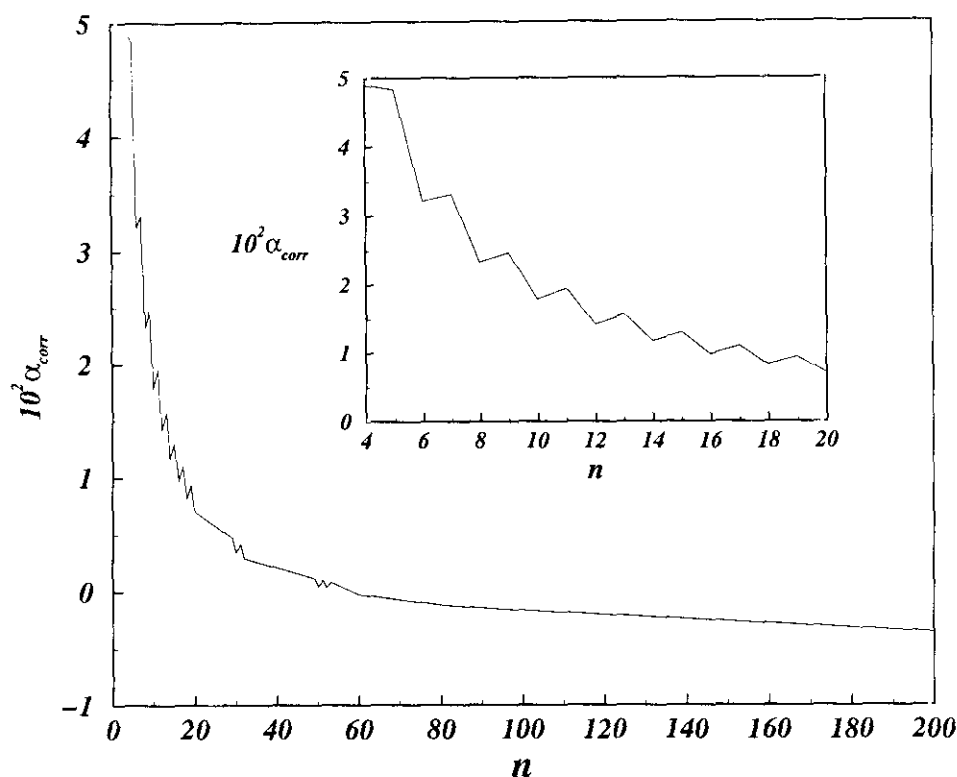


Figura 5.4: Término de corrección, α^{corr} empleado para mejorar las predicciones del método del Radio de Curvatura del Paralelepípedo Efectivo, expresado en función del grado de polimerización, n . Los datos corresponden al modelo de Flory. En el interior, la misma figura a mayor escala permite apreciar con claridad el efecto par-impar del término de corrección.

5.1.6 Resultados para confórmers de alcanos ramificados

Una vez mostradas las predicciones de α para confórmers de alcanos lineales, consideremos ahora los confórmers de alcanos ramificados que mostramos en la tabla 5.4, donde presentamos resultados para isómeros del hexano, el heptano y el octano.

Como podemos ver, la extensión de los métodos de geometría convexa a la predicción de coeficientes del virial de alcanos se muestra robusta y permite estimar con bastante precisión el parámetro de no-esfericidad también en el caso de alcanos ramificados. Así pues, tanto el método RCPE como el método RCG dan resultados bastante buenos. Al igual que en el caso de los alcanos lineales, sin embargo, estos resultados pueden mejorarse. Con este fin, añadimos a la predicción dada por el método RCPE la misma corrección que le hubieramos añadido al correspondiente isómero lineal, de acuerdo a la

ecuación 5.55.⁵ Los resultados obtenidos mediante este procedimiento se muestran en la última columna de la tabla 5.4, bajo el epígrafe RCPE*. Comparando dichos resultados con los obtenidos numéricamente, se observa de nuevo una muy buena concordancia, con errores que en general no superan el 1 %.

5.1.7 Resultados para alcanos lineales y ramificados

El análisis realizado en los dos apartados anteriores, en términos del parámetro de no-esfericidad de los confórmeros de los alcanos, ha resultado de gran utilidad, ya que nos ha permitido proponer un sencillo método empírico para mejorar las predicciones dadas por el método RCPE. En la práctica, sin embargo, los confórmeros no se presentan nunca aislados, sino que se interconvierten dinámicamente, presentándose cada uno en una proporción dada por las leyes del equilibrio químico. Por lo tanto, resulta más interesante comparar las predicciones de los métodos de geometría convexa para el caso de los coeficientes del virial de cada alcano, que se obtienen como un promedio de Boltzman sobre los viriales de sus respectivos confórmeros.

En la tabla 5.5 mostramos los coeficientes del virial obtenidos numéricamente para distintos isómeros del hexano, el heptano y el octano, comparados con las predicciones de los métodos RCPE* y RCG. Como podemos ver, tanto el método RCPE* como el método RCG dan muy buenos resultados para el segundo coeficiente del virial en todos los casos, si bien el método RCPE* es algo más preciso.

Más allá del análisis cuantitativo, puede resultar interesante comparar los viriales de los distintos isómeros, que como se puede ver, pueden llegar a diferir más de un 15 %, como es el caso de los viriales del n-octano y el 2,2,3,3-tetrametilbutano, que difieren en un 17 %. En términos de la geometría de cuerpos convexos, estas diferencias se deben esencialmente a dos factores, que son, por un lado, el volumen molecular y por otro lado, el parámetro de no-esfericidad (ver Ec. 5.19). Como quiera que para estos pequeños alcanos el volumen de los distintos isómeros es bastante similar, la diferencia entre los viriales se debe principalmente a la diferencia en el parámetro de no-esfericidad. Efectivamente, si se comparan los coeficientes del virial de los isómeros de una misma familia de alcanos, se aprecia que son tanto mayores cuanto más grande sea su parámetro de no-esfericidad. Por otro lado, el parámetro de no-esfericidad tiene una correspondencia intuitiva con la estructura de los alcanos. Así pues, cuantas más ramas tenga un alcano, más “esférico” se nos antoja. Esta idea intuitiva se confirma a nivel cuantitativo a través del parámetro de no-esfericidad, que es tanto más próximo a la unidad cuanto más ramificado está el alcano. Por ejemplo, para el caso de la familia del hexano, los isómeros dimetilados, 2,2 y el 2,3-dimetilbutano tienen un valor de α de 1.24 y 1.26; mientras que en el caso de los isómeros monometilados, el 2 y el 3-metilpentano, α vale 1.33 y 1.29.

Como veremos en el capítulo 7, estas diferencias en la forma molecular pueden llegar

⁵Por ejemplo, para el 2,3-dimetilbutano utilizamos la misma corrección que para el n-hexano.

Alcano	B_2^{exct}	B_2^{RCPE*}	B_2^{RCG}	α^{exct}
n-butano	6.622	6.585	6.658	1.212
2-metilpropano	6.529	6.441	6.571	1.193
n-pentano	8.425	8.348	8.487	1.293
2,2-dimetilpropano	7.993	7.810	8.098	1.218
2-metilbutano	8.115	7.993	8.202	1.239
n-hexano	10.392	10.385	10.474	1.377
2,2-dimetilbutano	9.500	9.402	9.672	1.245
2,3-dimetilbutano	9.593	9.492	9.751	1.259
2-metilpentano	10.062	9.986	10.181	1.328
3-metilpentano	9.806	9.751	9.944	1.291
n-heptano	12.531	12.505	12.614	1.464
2,2,3-trimetilbutano	10.910	10.763	11.174	1.255
2,2-dimetilpentano	11.609	11.438	11.812	1.346
3,3-dimetilpentano	11.072	10.976	11.324	1.275
3-etilpentano	11.528	11.439	11.727	1.335
n-octano	14.806	14.892	14.909	1.548
2,2,3,3-tetrametilbutano	12.198	12.098	12.588	1.249
2,2,3-trimetilpentano(S)	12.791	12.685	13.117	1.318
2,3,3-trimetilpentano	12.536	12.475	12.889	1.288
3-etil,3-metilpentano	12.677	12.662	13.024	1.304
2,3,4-trimetilpentano	12.884	12.794	13.198	1.329

Tabla 5.5: Coeficientes del virial de alcanos lineales y ramificados, modelo de Flory. B_2^{exct} es el segundo coeficiente del virial exacto, obtenido numéricamente. B_2^{RCPE*} es el valor estimado a partir del método RCPE*, mientras que B_2^{RCG} es la estimación que resulta de emplear el método RCG para el cálculo del radio de curvatura. Todos los coeficientes del virial vienen dados en unidades del diámetro de esfera dura. α^{exct} es el parámetro de no-esfericidad obtenido a partir de B_2^{exct} .

a tener importantes consecuencias en el comportamiento termodinámico de los distintos isómeros, hecho que el parámetro de no-esfericidad es capaz de reflejar fidedignamente.

5.1.8 Resultados para otros modelos lineales

En las secciones anteriores hemos visto que los coeficientes del virial de modelos realistas de alcanos con interacciones repulsivas se pueden predecir con bastante fiabilidad mediante los métodos propuestos, basados en consideraciones sobre la geometría de cuerpos convexos. En cierta medida, estos resultados podrían no ser demasiado sorprendentes, ya que al fin y al cabo, el alto grado de solapamiento entre las esferas que componen el modelo de Flory resultan en formas geométricas similares a las de los cuerpos convexos. Por el contrario, a medida que las moléculas consideradas aumentan de tamaño, las desviaciones con respecto a un cuerpo convexo son cada vez más grandes y se podría esperar que la metodología fracasara. Con el fin de estudiar esta posibilidad, hemos calculado los coeficientes del virial del modelo de Flory para cadenas lineales de 10, 30, 60 y 100 monómeros. Así mismo, para mostrar que la utilidad del método no se restringe a un modelo en particular, hemos calculado los coeficientes del virial de los modelos Abierto, Largo y de Rosario. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.6, donde se observa con claridad que el método RCPE* proporciona predicciones razonables para los coeficientes del virial de todos los modelos estudiados. Las predicciones del método RCG son también bastante buenas para las cadenas más pequeñas ($n = 10, 20$), mientras que muestran desviaciones significativas para las cadenas mayores ($n = 60, 100$).

En definitiva, se puede concluir que el método RCPE* proporciona predicciones satisfactorias para el coeficiente del virial de modelos de polímeros con interacciones repulsivas, independientemente de su longitud de enlace, ángulo de enlace o potencial torsional. El éxito de la metodología propuesta está basado en el hecho de que las aproximaciones realizadas son bastante buenas. Por un lado, las tablas 5.2, 5.3, 5.4 muestran que el método RCPE proporciona buenas estimaciones para los coeficientes del virial de los confórmers individuales. Por otro lado, la aproximación implícita en la ecuación 5.17, según la cual el coeficiente del virial de dos confórmers distintos es igual a la media aritmética de los coeficientes del virial de cada confórmer por separado,

$$B_{ij} = \frac{1}{2} (B_{ii} + B_{jj}) \quad (5.56)$$

es también sorprendentemente buena. Para mostrar ésto, presentamos la tabla 5.7, donde comparamos los coeficientes del virial cruzados de distintos pares de confórmers de un alcano lineal de 200 eslabones con las predicciones obtenidas mediante la ecuación 5.56. Como se puede ver, el acuerdo es bastante bueno, con desviaciones del orden de 1.5 %. Para ilustrar la bondad de esta aproximación de manera más concisa, hemos tomado grupos de 10 confórmers muestreados al azar y hemos determinado, por un lado, el promedio de los 45 coeficientes del virial cruzados, B_{ij} , evaluados exactamente;

n	\mathcal{V}/d^3	$B_2^{\text{exct}}/\mathcal{V}$	$B_2^{\text{RCPE*}}/\mathcal{V}$	$B_2^{\text{RCG}}/\mathcal{V}$	α^{exct}
Modelo de Flory					
10	3.2204(2)	6.151(4)	6.244(2)	6.190(1)	1.717
30	9.1954(2)	10.98(2)	11.56(1)	10.44(2)	3.302
60	18.1595(7)	16.93(7)	18.0(6)	15.3(4)	5.31
100	30.1101(8)	24.1(6)	24.8(6)	20.6(4)	7.71
200	59.9890(3)	39.54(2)	37.8(1)	30.8(16)	12.85
400	119.7490(2)	65.6(1)	57.4(3)	46.6(4)	21.60
600	179.5060(4)	89.43(2)	72.9(2)	59.2(20)	29.50
Model Abierto					
10	3.2639(1)	6.535(2)	6.666(1)	6.563(2)	1.845
30	9.3512(3)	12.24(4)	13.10(2)	11.68(2)	3.748
60	18.4819(1)	19.90(1)	21.0(3)	17.6(4)	6.298
100	30.6566(1)	29.3(1)	29.6(6)	24.1(8)	9.431
Modelo Largo					
10	5.2360	14.42(1)	14.87(3)	14.07(4)	4.474
30	15.7080	33.94(3)	35.38(6)	29.8(4)	10.98
60	31.4159	60.3(1)	58.6(2)	47.3(2)	19.77
100	52.3599	92.2(1)	82.0(3)	65.2(4)	30.42
Modelo de Rosario					
10	5.2360	12.55(2)	13.04(6)	12.36(3)	3.85
30	15.7080	24.8(1)	26.3(6)	23.2(4)	7.92
60	31.4159	39.5(1)	41.08(6)	35.08(4)	12.83
100	52.3599	56.7(1)	56.53(6)	47.59(4)	18.61

Tabla 5.6: Resultados para los segundos coeficientes del virial de diversos modelos y comparación con el método del Radio de Curvatura del Paralelepípedo Efectivo, RCPE*, y el método del Radio de Curvatura Generalizado, RCG. Los números en paréntesis dan una idea de la incertidumbre de la última cifra, expresada en términos de la desviación estándar de las medidas.

n	B_{ii}^{exct}	B_{ij}^{exct}	B_{ij}^{exct}	B_{ij}^{aprox}	% err
200	2508	2630	2335	2342	-0.3
200	1712	2506	2149	2109	1.9
200	1712	2111	1942	1912	1.5
200	2660	1712	2158	2186	-1.3
200	2660	2506	2502	2583	-3.2
30	-	-	101.8 (5)	102.1 (5)	-0.3
60	-	-	305(4)	305(4)	0
100	-	-	729(8)	732(8)	-0.01
200	-	-	2235(27)	2230(28)	0.2

Tabla 5.7: Estudio de la aproximación de la ecuación 5.56 para el modelo de Flory. B_{ii}^{exct} es el segundo coeficiente del virial del confórmero i ; B_{ij}^{exct} es el segundo coeficiente del virial cruzado de dos confórmeros distintos, evaluado exactamente. B_{ij}^{aprox} es el segundo coeficiente del virial cruzado evaluado a partir de los coeficientes B_{ii}^{exct} y B_{jj}^{exct} , de acuerdo a la ecuación 5.56. Adicionalmente (parte inferior de la tabla), se presentan los promedios de los 45 B_{ij}^{exct} obtenidos a partir de una muestra de 10 confórmeros y se comparan con el promedio de los 10 B_{ii}^{exct} . Todos los coeficientes del virial vienen dados en unidades de d^3 .

y por otro lado, el promedio de los 10 coeficientes del virial de cada confórmero, B_{ii} . Los resultados obtenidos para cadenas lineales de 30, 60, 100 y 200 eslabones (modelo de Flory) se muestran en la parte inferior de la tabla 5.7. Como se puede ver, el acuerdo entre ambos promedios es muy bueno en todos los casos, siendo las desviaciones inferiores a las obtenidas para pares individuales de confórmeros. Así pues, resulta que no sólo es la ecuación 5.56 muy buena aproximación, sino que además, como las desviaciones son a veces positivas y a veces negativas, al realizar el promedio tienden a cancelarse. Por otro lado, resulta muy interesante comparar los viriales obtenidos promediando el valor de 10 coeficientes B_{ii} con las predicciones de los correspondientes B_2 de la tabla 5.1, que se han obtenido mediante el promediado de 2000 coeficientes de tipo B_{ij} . En el primer caso obtenemos para el segundo coeficiente del virial de cadenas de $n = 30, 60, 100$ y 200 eslabones un valor de $\approx 102, 305, 732$ y 2230. Por el contrario, en el segundo caso se obtiene 101, 307, 726 y 2370. Sorprendentemente, se concluye que los coeficientes del virial de un conjunto de tan solo 10 confórmeros contiene ya buena parte de toda la información necesaria para determinar el promedio exacto, aun cuando el número total de confórmeros de una cadena de, digamos, 200 eslabones es de $\approx 2 \cdot 10^{93}$!

Otro resultado interesante se obtiene al comparar los coeficientes del virial obtenidos para el modelo de rosario discretizado (tabla 5.1) con lo valores obtenidos por Yethiraj, Honnell y Hall (1992); Dautenhahn y Hall (1994) para el modelo de rosario en el continuo, en el que ni se restringe el ángulo de enlace ni se discretizan los ángulos torsionales.

Mezcla	B_{12}^{exct}	$B_{12}^{\text{RCPE*}}$	B_{12}^{GCC}
$C_4 + C_{60}$	53.54(6)	53.96	53.90
$C_4 + C_{100}$	87.0(1)	86.6	81.1
$C_4 + C_{200}$	170.1(2)	166.5	154.3
$C_4 + C_{400}$	336.6(3)	323.1	296.6

Tabla 5.8: Coeficientes del virial cruzados para mezclas de butano con distintos hidrocarburos, descritos mediante el modelo de Flory. B_{12}^{exct} es el valor exacto, determinado numéricamente, mientras que $B_{12}^{\text{RCPE*}}$ es el valor estimado a partir del método RCPE* (Ec. 5.61) y B_{12}^{GCC} el valor estimado a partir de la ecuación de cuerpos convexos 5.62. Todos los datos están en unidades de d^3 .

Para este último modelo, dichos autores obtienen valores de B_2/V de 12.75, 25.17, 40.23 y 57.81, para valores de $n = 10, 30, 60$ y 100, respectivamente.⁶ Comparando estos valores con los obtenidos numéricamente para el modelo de rosario discretizado (tercera columna de la tabla 5.6), se observa una excelente concordancia entre ambos conjuntos de resultados. Esto sugiere que la discretización realizada mediante la aproximación de isómeros rotacionales se puede considerar como una aproximación matemática útil aun en los casos en los que el potencial torsional es uniforme y no hay ningún ángulo torsional particularmente favorecido.

5.1.9 Resultados para coeficientes del virial de mezclas de alcanos de muy diferente tamaño

En los apartados anteriores hemos mostrado cómo se podía emplear el método RCPE* para predecir el segundo coeficiente del virial de diversos modelos de polímeros, desde 6 hasta 100 monómeros. Aunque los resultados obtenidos estaban restringidos a la predicción de coeficientes del virial de una sola especie, en la práctica los valores de α y V empleados en la ecuación 5.19 se obtienen a partir de un promedio sobre los conformeros de la molécula. Así pues, en cierta medida se puede considerar que la ecuación 5.19 es realmente una ecuación para la estimación de coeficientes del virial de mezclas. En esta sección vamos a mostrar que, en efecto, dicha ecuación se puede emplear para determinar los coeficientes del virial de mezclas binarias de alcanos de tamaño muy diferente.

Como hipótesis de partida suponemos que la ecuación 5.19 se puede aplicar a una mezcla binaria cuya composición está dada mediante las fracciones molares de sus com-

⁶Estos resultados han sido obtenidos por interpolación en los casos en los que no ha sido necesario.

ponentes, x_1 y x_2 . En tal caso, el coeficiente del virial de la mezcla, B_2^{mix} , es:

$$\frac{B_2^{\text{mix}}}{V^{\text{mix}}} = 3\alpha^{\text{mix}} + 1 \quad (5.57)$$

donde V^{mix} y α^{mix} son el volumen y el parámetro de no-esfericidad medios de la mezcla. En términos de las fracciones molares, estas propiedades vienen dadas de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\alpha^{\text{mix}} = x_1\alpha_1 + x_2\alpha_2 \quad (5.58)$$

$$V^{\text{mix}} = x_1V_1 + x_2V_2 \quad (5.59)$$

donde en este caso α_i y V_i son el parámetro de no-esfericidad y el volumen de la especie i , obtenidos a su vez como un promedio sobre los correspondientes confórmeros.

Por otro lado, el coeficiente del virial de la mezcla se puede expresar también en términos de las fracciones molares de sus componentes, tal y como muestra la ecuación que sigue:

$$B_2^{\text{mix}} = x_1^2 B_{11} + 2x_1x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22} \quad (5.60)$$

donde B_{11} y B_{22} son los coeficientes del virial de los componentes puros y B_{12} es el coeficiente del virial cruzado que describe las interacciones entre las especies 1 y 2. Obsérvese que en los apartados anteriores ya hemos mostrado que podemos predecir los coeficientes B_{11} y B_{22} con bastante precisión, así que para mostrar que la ecuación 5.57 es igualmente apropiada para mezclas de alcanos de tamaño diferente basta con estudiar el coeficiente del virial cruzado, B_{12} . Con este fin, se sustituyen las ecuaciones 5.58 y 5.59 en la ecuación 5.57. Comparando el resultado así obtenido con la ecuación 5.60, se puede mostrar que el conjunto de ecuaciones 5.57, 5.58 y 5.59 llevan implícita la siguiente aproximación para B_{12} :

$$B_{12} = \frac{1}{2} \left(B_{11} \frac{V_2}{V_1} + B_{22} \frac{V_1}{V_2} \right) \quad (5.61)$$

En la tabla 5.8 comparamos el valor de B_{12} obtenido numéricamente con las predicciones de la ecuación 5.61, empleando el método RCPE* para la determinación de B_{11} y B_{22} . Los resultados han sido obtenidos para mezclas de n-butano con alcanos lineales en los que $n = 60, 100, 200$ y 400 , todos ellos descritos mediante el modelo de Flory. Al igual que para el caso de los coeficientes del virial de alcanos puros, las predicciones son bastante buenas incluso para la mezcla $C_4 + C_{200}$, en la que se comete un error inferior al 5 %. En la misma tabla se muestran también los resultados obtenidos a partir de la ecuación exacta para el segundo coeficiente del virial cruzado de dos cuerpos convexos, según la cual:

$$B_{12} = \frac{1}{2} (V_1 + V_2 + S_1 R_2 + S_2 R_1) \quad (5.62)$$

n	Modelo de Flory		Modelo de Rosario		
	$\langle S^2 \rangle$	ψ	B_2	$\langle S^2 \rangle$	ψ
100	21.6(1)	0.325(5)	2961(7)	54.7(2)	0.329(3)
200	51.5(4)	0.288(4)	9769(25)	130(1)	0.296(4)
400	120.(2)	0.268(8)	32480(120)	301(2)	0.279(4)
600	197.(1)	0.261(3)	65320(240)	489(1)	0.271(2)
800	-	-	108069(1102)	684(4)	0.271(5)
1000	-	-	163368(1631)	899(2)	0.272(4)

Tabla 5.9: Factores de Interpenetración, ψ , para el modelo de Flory y el modelo de Rosario. Las primeras dos columnas se refieren al modelo de Flory, mientras que las restantes se refieren al modelo de Rosario. $\langle s^2 \rangle$ es el radio de giro cuadrático medio en unidades de d^2 y B_2 es el segundo coeficiente del virial, expresado en unidades de d^3 .

Para extender esta ecuación a cuerpos no convexos, la aplicamos directamente, con la única salvedad de que determinamos \mathcal{R}_i a partir del método RCPE* propuesto en esta tesis. Como se puede ver, la ecuación 5.62 da predicciones razonables para las primeras dos mezclas, pero subestima significativamente B_{12} para las restantes mezclas.

5.1.10 Coeficientes del virial en el límite de polimerización infinita

En el apartado 5.1.8 hemos visto que la metodología de cuerpos convexos que hemos propuesto predice el valor de B_2 con bastante precisión para diversos modelos de polímeros de hasta 100 monómeros. Sin embargo, en la tabla 5.6 se comparan valores de B_2 del modelo de Flory para $n = 200, 400$ y 600 , observándose que los métodos de geometría convexa tienen una tendencia cada vez más fuerte a subestimar el valor obtenido numéricamente.

Un análisis en mayor profundidad nos lleva a la conclusión de que los métodos de geometría convexa—tanto el método RCPE como el método RCG—deben fracasar necesariamente para valores de n grandes, ya que predicen una ley de escala incorrecta.

Ley de escala para B_2

Desde hace tiempo es conocido el resultado, algo sorprendente, de que el segundo coeficiente del virial de un polímero infinitamente grande en el régimen de volumen excluido, presenta el mismo comportamiento que el de una esfera dura con radio igual a su radio de giro medio. Este resultado fue propuesto ya por Kurata, Fukatsu, Sotobayashi y Yamakawa en el año 1964, aunque su popularidad se deba quizá a los trabajos de

de Gennes (1979) y des Cloizeaux (1975). Este último autor ha mostrado (des Cloizeaux, 1975) que el factor de compresibilidad de un polímero o disolución polimérica a baja densidad (o dilución), se puede expresar aproximadamente como una serie en potencias de la siguiente forma:

$$Z = f(\rho/\rho_s) = 1 + a\rho/\rho_s + b(\rho/\rho_s)^2 + c(\rho/\rho_s)^3 + \dots \quad (5.63)$$

donde a y b son constantes, ρ es el número de moléculas por unidad de volumen y ρ_s es la densidad de "solapamiento" del polímero, definida como la densidad a partir de la cual los ovillos poliméricos empiezan a entremezclarse.⁷ Unas sencillas consideraciones geométricas muestran que la densidad de solapamiento sigue la siguiente ley de escala (de Gennes, 1979):

$$\rho_s \propto \langle s^2 \rangle^{-3/2} \quad (5.64)$$

donde $\langle s^2 \rangle$ es el radio de giro cuadrático medio. Sustituyendo la ley de escala de ρ_s en la ecuación 5.63 y comparando con la ecuación 5.2, se deduce que la ecuación 5.63 predice unos coeficientes del virial de la forma:

$$B_k \propto \langle s^2 \rangle^{3/2(k-1)} \quad (5.65)$$

donde B_k es el coeficiente del virial de grado k .

En particular, la ecuación 5.65 predice que el segundo coeficiente del virial de un polímero en régimen de volumen excluido aumenta como $n^{3\nu}$, donde ν se define en términos de la ley de escala del radio de giro cuadrático medio:

$$\langle s^2 \rangle \propto n^{2\nu} \quad (5.66)$$

Según la estimación numérica más precisa hasta la fecha (ν), en el régimen de volumen excluido $\nu = 0.588$.

Una forma más habitual de expresar este resultado es mediante el llamado *factor de interpenetración*, que se define del modo siguiente (Boyd y Phillips, 1993):

$$\psi = 2 \frac{B_2}{(4\pi \langle s^2 \rangle)^{3/2}} \quad (5.67)$$

De acuerdo a la hipótesis de la ecuación 5.65, el factor de interpenetración es una constante y existen numerosas teorías que predicen un valor para ψ en torno a 0.25–0.27 (Boyd y Phillips, 1993).

Para comprobar la hipótesis de la ecuación 5.65 al respecto de la ley de escala de B_2 , así como las teorías que predicen el valor asintótico de ψ , hemos realizado cálculos del segundo coeficiente del virial para el modelo de Rosario Discretizado. Cálculos

⁷Dicha densidad recibe en habla inglesa el nombre de "overlap density".

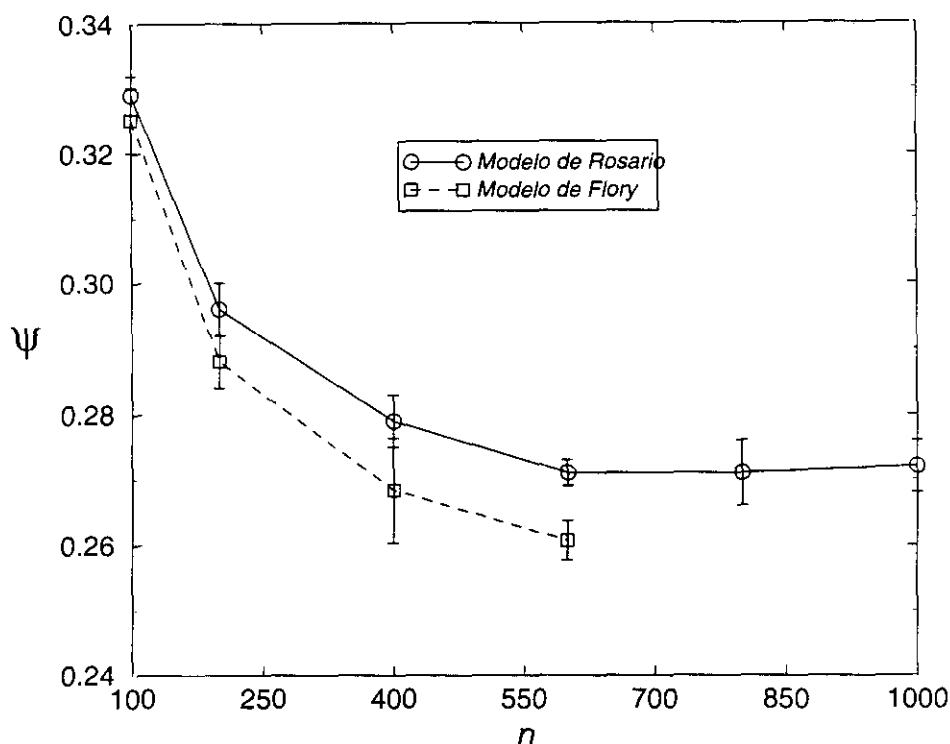


Figura 5.5: Factor de interpenetración, ψ , en función de n para dos modelos de polímero. Línea continua: modelo de Rosario discretizado; línea discontinua, modelo de Flory.

similares han sido realizados por Bruns (1996) para modelos de polímeros en red, y por Dautenhahn y Hall (1994); Yethiraj *et al.* (1992); Rubio y Freire (1996) para modelos de polímeros en el continuo. Sin embargo, el empleo del algoritmo que hemos desarrollado en esta tesis (ver apéndice C) para el cálculo de coeficientes del virial nos permite estudiar sistemas de hasta 1000 monómeros, lo que supone un aumento de un factor de 2 con respecto a los cálculos de Dautenhahn y Hall (1994), en los que se estudiaron polímeros de hasta 500 eslabones.

En la tabla 5.9 mostramos los resultados obtenidos, tanto para el modelo de Flory, como para el modelo de Rosario. En ambos modelos se observa que ψ alcanza en efecto un valor en torno a 0.26–0.27. Los resultados de esta tabla se muestran gráficamente en la figura 5.5, donde se observa que ψ alcanza en efecto un valor asintótico cercano a 0.27. Por el contrario, los resultados obtenidos para el modelo de Flory no son del todo concluyentes, ya que las longitudes consideradas no alcanzan para estudiar el régimen asintótico. Es digno de recalcar, en cualquier caso, que tanto las teorías de “dos parámetros” como la Teoría de Renormalización de Grupos (Boyd y Phillips, 1993) predicen un

factor de interpenetración universal, independiente del modelo; conclusión que, a falta de alcanzar el régimen asintótico adecuado, no podemos corroborar con nuestros datos.

La ley de escala de B_2 de acuerdo a la metodología de cuerpos convexos

De acuerdo a la metodología de cuerpos convexos empleada en esta tesis, el segundo coeficiente del virial se obtiene como:

$$B_2 = \mathcal{V} \left(1 + \frac{\mathcal{RS}}{\mathcal{V}} \right) \quad (5.68)$$

Por lo tanto, es de esperar que el comportamiento asintótico de B_2 venga determinado por el producto \mathcal{RS} , que debe aumentar con una potencia mayor que \mathcal{V} (ya que tanto \mathcal{V} como \mathcal{S} son directamente proporcionales a n). Así pues, la ley de escala de B_2 queda determinada por la ley de escala predicha para \mathcal{R} . Como ya vimos anteriormente (5.48), el método RCPE predice un radio de curvatura de la forma:

$$\mathcal{R} = \sqrt{\frac{3}{8\mathcal{M}}} \left\{ \sqrt{I_a + I_b - I_c} + \sqrt{I_a + I_c - I_b} + \sqrt{I_b + I_c - I_a} \right\} \quad (5.69)$$

Ahora bien, existen evidencias tanto teóricas (Solc, 1971) como de simulación (Vega y López Rodríguez, 1996) que sugieren que la razón entre los momentos principales de inercia de una molécula flexible en el límite en el que n tiende a infinito alcanzan un valor constante. En consecuencia, para considerar la ley de escala de \mathcal{R} es suficiente con considerar una sola de las raíces de la ecuación anterior. Así mismo, empleando la ecuación 5.30 para los momentos principales de inercia, obtenemos que:

$$\mathcal{R} \propto \sqrt{\frac{1}{n} \sum z_i^2} \quad (5.70)$$

En términos del radio de giro, esta ley de escala se puede escribir como:

$$\mathcal{R} \propto \sqrt{\langle s^2 \rangle} \quad (5.71)$$

En consecuencia, llegamos a la conclusión de que la metodología RCPE predice un segundo coeficiente del virial que depende con n de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$B_2 \propto n \langle s^2 \rangle^{1/2} \propto n^{1+\nu} \quad (5.72)$$

Como vimos anteriormente, sin embargo, B_2 es en verdad proporcional a $n^{3\nu}$, con lo que queda evidenciado que el método RCPE predice una ley de escala incorrecta para el segundo coeficiente del virial. Ésto a su vez justifica las malas predicciones obtenidas por el método para valores de n grandes.⁸ En lo que respecta al método RCG, se puede

⁸Obsérvese que en condiciones Θ , $\nu = 0.5$, con lo que $3\nu = 1 + \nu$. Esto sugiere la posibilidad de que el método RCPE pueda aplicarse incluso para valores de n grandes en tales condiciones.

mostrar que, al igual que el método RCPE, predice un radio de curvatura proporcional a $\langle s^2 \rangle^{1/2}$, lo que resulta en una ley de escala como la de la ecuación 5.72 para B_2 .

Consideremos ahora el factor de interpenetración, que de acuerdo al método RCPE sigue la siguiente ley de escala:

$$\psi \propto n^{1-2\nu} \quad (5.73)$$

En el régimen de volumen excluido, $\nu \approx 0.588$, por lo que la ecuación precedente predice que ψ decrece asintóticamente a medida que aumenta n . En lo que se refiere al comportamiento asintótico para valores de n grandes, esto implica que ψ tiende a cero, lo que, de acuerdo a los resultados de la figura 5.5 es incorrecto. El método RCPE tiene la virtud, sin embargo, de predecir una pendiente negativa de ψ para el régimen de n pequeño, que es precisamente el régimen en el que fracasan las teorías que predicen un valor asintótico de $\psi \approx 0.26$ en concordancia con los resultados experimentales (Boyd y Phillips, 1993) y de simulación (Rubio y Freire, 1996; MacDowell y Vega, 1998a). En efecto, tanto las teorías de “dos parámetros” como las teorías de renormalización de grupos predicen una pendiente positiva de ψ en función de n , en discrepancia con los resultados experimentales y de simulación (sobre este tema, ver por ejemplo Fujita, 1988). Así pues, se puede considerar que los métodos de geometría de cuerpos convexos, que fallan en el régimen de n grande, son sin embargo de gran utilidad en el régimen de n pequeño.

5.2 Cálculo del segundo coeficiente del virial en términos de la función de correlación entre centros de interacción

En los apartados anteriores, hemos calculado el segundo coeficiente del virial en términos de la función de Mayer molecular, que describe las correlaciones entre la distancia centro de masa de dos moléculas en el límite de baja densidad. En este apartado veremos que el segundo coeficiente del virial se puede expresar también en términos de las funciones de correlación entre los centros de interacción que componen la molécula. Con este fin, consideramos la ecuación 2.64 del capítulo 2, en la que se expresaba la presión de un sistema de ligaduras flexibles, en términos de las funciones de correlación entre centros de interacción. Particularizando dicha ecuación para el caso de un sistema con centros de interacción tipo esferas duras, de diámetro d , se obtiene (Boublik y Nezbeda, 1986):

$$Z = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d^2 g_{ij}(d) \langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle \quad (5.74)$$

donde las sumatorias se extienden sobre el conjunto de centros de interacción de la molécula; \mathbf{R}_{12} es el vector entre los centros de masa de la molécula 1 y la molécula

2 y μ_{ij} es un vector unitario paralelo a la línea que une los centros de interacción i y j . Se entiende además que el promedio del producto $\mathbf{R}_{12} \cdot \mu_{ij}$ se realiza sobre todas las posibles configuraciones en las que el centro de interacción i está en contacto con el centro de interacción j y que g_{ij} es la función de correlación par entre dichos centros. Esta ecuación fue obtenida por vez primera por Nezbeda (1977) para sistemas de moléculas rígidas. En el apéndice D mostramos que es igualmente válida para el caso de moléculas flexibles, con la diferencia de que en este caso el promedio sobre $\mathbf{R}_{12} \cdot \mu_{ij}$ no es únicamente orientacional, sino que incluye un promediado adicional sobre la densidad de probabilidad de los conformeros.

Comparando la ecuación precedente con la serie del virial en el límite de densidad nula, se llega a la conclusión de que el segundo coeficiente del virial se expresa en términos de g_{ij} de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$B_2 = \frac{2}{3} \pi \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d^2 g_{ij}^o(d) \langle \mathbf{R}_{12} \cdot \mu_{ij} \rangle_{\omega_1, \omega_2}^o \quad (5.75)$$

donde se sobreentiende que tanto $g_{ij}^o(d)$ como $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \mu_{ij} \rangle_{\omega_1, \omega_2}^o$ se evalúan en el límite de baja densidad.

En la práctica, la determinación de B_2 mediante la ecuación 5.75 no resulta del todo apropiada, ya que, por un lado, el cálculo tanto de $g_{ij}^o(d)$ como de, sobre todo $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \mu_{ij} \rangle^o$ exige un gran esfuerzo computacional, mucho mayor que el necesario para determinar la función de Mayer molecular. De hecho, cualquiera de las funciones g_{ij}^o contiene por sí sola toda la información necesaria para evaluar B_2 . En efecto, $g_{ij}^o(r) - 1$ es una función de Mayer molecular en la que en lugar de utilizar los centros de masa como puntos de referencia se utilizan los centros de interacción i y j . Así pues, el segundo coeficiente del virial se puede calcular también como:

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int_0^\infty (g_{ij}^o(r) - 1) \, dr \quad (5.76)$$

Este resultado deja patente el exceso de información que se emplea en la ecuación 5.75 para determinar B_2 .

A pesar de todo, la determinación de B_2 mediante la ecuación 5.75 puede resultar útil, ya que las funciones $g_{ij}^o(d)$ y $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \mu_{ij} \rangle^o$ contienen información interesante sobre la forma en la que interaccionan pares de moléculas en el límite de baja densidad, independientemente de que además se puedan emplear para determinar B_2 .

Con el fin de evaluar g_{ij}^o se podría emplear la propiedad que hemos mencionado ya, según la cual $g_{ij}^o - 1$ es la función de Mayer medida con respecto a sistemas de referencia sitos en i y j . De acuerdo a esta propiedad, se podría utilizar el eficiente algoritmo para la determinación de funciones de Mayer del apéndice C. Sin embargo, la ecuación 5.75 requiere el conocimiento de las n^2 funciones g_{ij}^o , mientras que el algoritmo del apéndice

n	B_2^{exct}	B_2^{Mayer}	B_2^{contacto}	$g^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle^o$
10	86.87	86.4	89.(3)	0.211(1)	1.61(2)
20	319.14	318.9	332.(14)	0.174(1)	1.67(4)
30	696.74	699.1	736.(14)	0.167(2)	1.66(2)
60	2701.	2678.	3005.(50)	0.174(3)	1.55(3)

Tabla 5.10: Estadística de contacto para el modelo de esferas lineales tangentes. B_2^{exct} es el segundo coeficiente del virial evaluado exactamente de acuerdo a la ecuación 5.80, B_2^{Mayer} es el segundo coeficiente del virial evaluado por integración de la función de Mayer 5.4 y B_2^{contacto} es el segundo coeficiente del virial evaluado a partir de las $g_{ij}(d)$, de acuerdo a la ecuación 5.75. Las funciones $g^o(d)$ y $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle^o$ vienen definidos en las ecuaciones 5.78 y 5.79. Todas las longitudes están expresadas en unidades del diámetro de las esferas duras. Los números entre paréntesis dan una medida de la incertidumbre, expresada como una desviación estándar.

n	extremo-extremos		extremo-centro		centro-centro	
	$g_{ij}^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$	$g_{ij}^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$	$g_{ij}^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$
10	0.58(5)	3.5(1)	0.30(1)	2.6(1)	0.143(2)	1.005(3)
20	0.48(8)	6.7(3)	0.35(1)	4.5(2)	0.143(2)	1.005(3)
30	0.66(9)	7.8(6)	0.37(3)	5.6(3)	0.144(1)	1.016(2)
60	0.85(20)	17.(12)	0.38(10)	2.4(10)	0.152(4)	1.013(5)

Tabla 5.11: Estadística de contacto de pares de interacciones ij escogidos; modelo de esferas tangentes lineales. Los números entre paréntesis dan una idea de la incertidumbre, expresada como una desviación estándar. Todas las longitudes están en unidades del diámetro de las esferas duras.

C permite el cálculo de una sola función de Mayer cada vez. Aunque el algoritmo es muy eficiente, emplearlo un número de n^2 veces puede resultar excesivamente costoso para cualquier $n > 10$. Así pues, en la práctica evaluamos todas las $g_{ij}^o(d)$ simultáneamente, empleando la siguiente ecuación:

$$g_{ij}^o(d) = \left\langle \int e^{-\beta U_{12}^{\text{inter}}(R_{12}, \omega_1, \omega_2)} \delta_{ij}(R_{12}, \omega_1, \omega_2; d) \frac{R_{12}^2}{d^2} dR_{12} d\omega_1 d\omega_2 \right\rangle \quad (5.77)$$

donde U_{12} es el potencial intermolecular entre las moléculas 1 y 2; $\delta_{ij}(R_{12}, \omega_1, \omega_2; d)$ es la densidad de pares ij a una distancia d ; y el promedio de la integral se realiza sobre la distribución canónica de los confórmeros en el límite de baja densidad. Con el fin de no distraer la atención sobre el tema que nos ocupa, remitimos al lector al apéndice E, donde se deriva esta ecuación y se propone un método numérico sencillo para su determinación. Un procedimiento más elaborado, basado en el método de cuadratura gaussiana ha sido propuesto por Alvarez, Lomba, Martín y Lombardero (1992).

En cuanto a la determinación del promedio $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$, se puede realizar simultáneamente a la determinación de las g_{ij}^o sin a penas coste adicional.

5.2.1 Resultados para un modelo lineal

En este apartado consideramos un modelo de esferas duras tangentes, dispuestas en una conformación lineal. Así pues, suponemos una distancia de enlace reducida, $\ell_0^* = 1$ y un ángulo de enlace plano, $\theta_0 = 180^\circ$. Para esta disposición molecular, que suponemos rígida, no hay necesidad de considerar interacciones intramoleculares explícitamente, mientras que, como ya hemos comentado, las interacciones intermoleculares son de cuerpo duro.

Para tabular la información obtenida de una manera concisa, consideramos los promedios de g_{ij}^o y de $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$ sobre todos los centros de interacción, en lugar de especificar los valores obtenidos para cada par ij , lo que sería de muy poca utilidad. Es decir, tabulamos las siguientes propiedades:

$$g^o(d) = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n g_{ij}(r=d) \quad (5.78)$$

$$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle^o = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle_{\omega_1, \omega_2}^o \quad (5.79)$$

Los resultados obtenidos para el modelo lineal con $n = 10, 20, 30$ y 60 se muestran en la tabla 5.10. En dicha tabla presentamos los resultados obtenidos para B_2 de acuerdo a tres procedimientos distintos. En primer lugar, mostramos el resultado exacto, determinado de acuerdo a una expresión deducida muy recientemente por Williamson y

Jackson (1995):

$$B_2(n) = \frac{\pi d^3}{12} [11n - 3 + (4\mathcal{B}_2^* - 19)(n - 1)^2] \quad (5.80)$$

donde $\mathcal{B}_2^* = 5.4439184$ es el segundo coeficiente del virial de un dímero de esferas tangentes, expresado en unidades de su volumen. En segundo lugar, mostramos el resultado obtenido de acuerdo al formalismo de la función de Mayer (Ec. 5.4), que ha sido evaluada mediante el método propuesto en el apéndice C; y finalmente, mostramos el resultado predicho de acuerdo a la ecuación 5.75. El hecho de que el valor de B_2 obtenido mediante este último método difiera de los obtenidos mediante los otros dos métodos para el caso de $n = 60$, habla de las dificultades de la implementación práctica de la ecuación 5.75. Considere el lector que la evaluación de esta ecuación requiere determinar n^2 funciones de correlación g_{ij} , que para el caso de $n = 60$, son en total 3600. A su vez, la estimación numérica de las funciones g_{ij} se debe realizar haciendo un barrido en intervalos de longitud de alrededor de $0.02d$ a lo largo de un segmento de longitud del orden de $60d$. En cada uno de estos intervalos, es necesario comprobar si hay algún par de esferas en el intervalo $[d, 0.02d]$, por lo que es necesario evaluar 3600 distancias interatómicas alrededor de $60d/0.02d = 3000$ veces y promediar esto a su vez sobre un gran número de orientaciones, del orden de 4000. El coste computacional es por tanto muy grande y los datos para esta cadena deben considerarse orientativos.

Además de las estimaciones de B_2 , mostramos también los resultados obtenidos para $g^o(d)$ y para $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle^o$. Aunque los resultados no son del todo concluyentes, parecen sugerir que estas dos propiedades alcanzan con relativa rapidez valores constantes, independientes del número de monómeros que constituyen la molécula. En tal caso, y de acuerdo a la ecuación 5.75, se podría esperar que el segundo coeficiente del virial de una varilla rígida y lineal de esferas tangentes aumentase como n^2 . La plausibilidad de esta hipótesis depende, sin embargo, del hecho de que $g_{ij}^o(d)$ y $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$ sean magnitudes sin correlacionar, lo que permitiría expresar la ecuación 5.75 en términos de sus respectivos promedios. Para estudiar esta posibilidad, hemos determinado las funciones g_{ij}^o y $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$ en tres casos particulares, asociados a los contactos extremo-extremo, extremo-centro y centro-centro. Obsérvese que como hemos considerado siempre moléculas con un número par de esferas tangentes, la estadística de las interacciones centro-centro se puede obtener mediante 4 pares ij , al igual que la de las interacciones extremo-extremo; mientras que la de las interacciones extremo-centro se puede obtener a partir de 8 pares ij (por ejemplo, las 4 interacciones extremo-extremo son las dadas entre los pares 1-1, 1- n , n -1 y n - n). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.11, donde aparentemente $g_{ij}^o(d)$ y $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$ alcanzan un valor constante para los contactos centro-centro, mientras que parecen aumentar en los otros dos casos. Queda claro, por tanto, que estas dos propiedades están altamente correlacionados y resulta difícil inferir una ley de escala para B_2 a partir de sus valores promedio.

n	B_2^{Mayer}	B_2^{contacto}	$g^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle^o$
10	65.7(2)	66.2(1)	0.1400(1)	2.2271(4)
20	201.(1)	204.1(2)	0.0853(2)	2.81(1)
30	387.(2)	392.(1)	0.0639(1)	3.223(4)
60	1248.(10)	1266.(10)	0.0416(2)	3.97(3)

Tabla 5.12: Estadística de contacto para el modelo de Rosario. Resto de la leyenda igual que la de la tabla 5.10

n	extremo-extremos		extremo-centro		centro-centro	
	$g_{ij}^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$	$g_{ij}^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$	$g_{ij}^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$
10	0.353(1)	2.31(1)	0.181(1)	2.28(2)	0.072(2)	2.053(1)
20	0.315(2)	2.92(2)	0.146(1)	2.88(3)	0.048(1)	2.60(4)
30	0.280(5)	3.3(1)	0.129(2)	3.2(1)	0.041(2)	3.07(1)
60	0.28(3)	4.3(2)	0.108(1)	4.4(2)	0.027(4)	3.6(1)

Tabla 5.13: Estadística de contacto de pares de interacciones ij escogidos; modelo de Rosario. Resto de la leyenda igual que en la tabla 5.11

5.2.2 Resultados para modelos flexibles

Vamos a considerar ahora el caso del modelo de Rosario, descrito en la tabla 5.1. La comparación de los resultados obtenidos para este modelo con los de la cadena lineal de esferas tangentes nos permitirá llegar a ciertas conclusiones sobre el efecto de la flexibilidad en la estadística de contacto.

En la tabla 5.12 mostramos valores de B_2 obtenidos a partir de las ecuaciones 5.4 y 5.75, observándose diferencias entre uno y otro método que caen—exceptuando quizá el caso de $n = 60$ —dentro de la incertidumbre de los datos. En lo que respecta a $g^o(d)$ y $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle^o$, se observan claras diferencias con el caso del modelo lineal. Así pues, si en el primer caso estas propiedades parecían alcanzar valores constantes independientes de n , en el modelo de Rosario se evidencia que $g^o(d)$ disminuye según aumenta n , mientras que, al contrario, $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle^o$ tiende a aumentar. El comportamiento global de B_2 no puede inferirse a partir de estos datos, ya que las tendencias son opuestas y no disponemos de suficientes datos como para determinar una ley de escala para estas magnitudes.

Las diferencias esenciales entre el modelo lineal y el de Rosario quedan patentes también cuando consideramos el contacto entre pares concretos de centros de interacción. Para ilustrar este punto, presentamos la tabla 5.13, donde mostramos los valores de $g_{ij}^o(d)$ y $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$ para las interacciones centro-centro, extremo-extremo y extremo-centro. En lo que respecta a los contactos centro-centro, se observa que $g_{ij}^o(d)$ y $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$

n	B_2^{Mayer}	B_2^{contacto}	$g^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle^o$
30	100.2(4)	104.46(1)	0.02181(1)	2.381(1)
60	304.(2)	320.(3)	0.0135(1)	3.03(1)
100	730.(6)	758.(13)	0.0101(1)	3.21(3)

Tabla 5.14: Estadística de contacto para el modelo de Flory. Resto de la leyenda igual que la de la tabla 5.10

n	extremo-extremos		extremo-centro		centro-centro	
	$g_{ij}^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$	$g_{ij}^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$	$g_{ij}^o(d)$	$\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$
30	0.221(5)	3.14(3)	0.0606(2)	2.75(2)	0.0113(2)	2.14(4)
60	0.19(1)	3.6(2)	0.051(1)	3.2(1)	0.0080(1)	2.8(2)
100	0.190(4)	3.1(6)	0.054(4)	5.3(10)	0.0040(2)	2.8(4)

Tabla 5.15: Estadística de contacto de pares de interacciones ij escogidos; modelo de Flory. Resto de la leyenda igual que en la tabla 5.11

presentan la misma tendencia que mostraran sus respectivos valores medios, es decir, la una disminuye y la otra aumenta. Ésto supone una clara diferencia con el caso del modelo lineal, donde ambas propiedades parecían alcanzar valores constantes, independientes de n . En cuanto a las propiedades de contacto de los pares extremo-extremo y extremo-centro, se observa que $g_{ij}^o(d)$ disminuye con n , mientras que en el caso del modelo lineal parecía aumentar. Por el contrario, $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle^o$ aumenta en el modelo de Rosario, al igual que lo hiciera en el modelo lineal.

Presumiblemente, los resultados que se han obtenido para el modelo de Rosario se pueden considerar característicos de modelos de polímeros flexibles en general. Para ilustrar este punto, mostramos las tablas 5.14 y 5.15, que son análogas a las tablas 5.12 y 5.13, pero para el caso particular del modelo de Flory.

5.3 Resumen

En este capítulo hemos estudiado el comportamiento del segundo coeficiente del virial de diversos modelos de moléculas flexibles formadas por centros de interacción con potencial de tipo esfera dura. Basándonos en conceptos de geometría de cuerpos convexos, hemos propuesto un método empírico para predecir los coeficientes del virial de los modelos estudiados. Las predicciones del método han sido comparadas con resultados exactos, determinados mediante un procedimiento numérico original que incrementa la velocidad de cálculo considerablemente con respecto a los métodos empleados hasta la fecha. La conclusión es que el método empírico propuesto proporciona excelentes resultados para

los coeficientes del virial de modelos de alcanos—lineales y ramificados—de tamaño moderado. El método proporciona también resultados aceptables para diversos modelos de hasta 100 eslabones. Por el contrario, el método no predice el comportamiento correcto en el régimen de alto grado de polimerización, donde corroboramos con nuestros propios resultados que el factor de interpenetración alcanza un valor asintótico en torno a ≈ 0.27 . Así mismo, mostramos resultados que sugieren la posibilidad de que el valor medio de la función de correlación entre centros de interacción en modelos de moléculas lineales rígidas alcanza un valor constante en $r = d$, mientras que en el caso de moléculas flexibles dicho valor parece tender asintóticamente a 0.

Capítulo 6

Ecuación de estado para modelos repulsivos de alcanos

Introducción

El interés de las propiedades termodinámicas de modelos moleculares con interacciones repulsivas estriba en que resultan un sistema de referencia adecuado para la descripción de sistemas más realistas, en términos de la teoría clásica de perturbaciones (ver apartado 3.1). Al igual que el modelo de esferas duras ha sido de gran utilidad para describir las propiedades termodinámicas de fluidos sencillos como los gases nobles (Barker y Henderson, 1967; Weeks *et al.*, 1971), es de esperar que los modelos repulsivos de moléculas flexibles constituyan también un sistema de referencia válido para la aplicación de la teoría de perturbaciones clásica. De hecho, existen varios estudios que sugieren la viabilidad de este enfoque (Toxvaerd, 1997; Almarza *et al.*, 1990), aun en el caso en el que la estructura intramolecular del sistema de referencia pueda presentar ciertas diferencias con respecto al sistema completo, fuerzas atractivas incluidas.

Durante la década de los años ochenta, la teoría de perturbaciones se aplicó con relativo éxito a sistemas de moléculas rígidas sencillas tales como el N_2 , el CO_2 , etc. (Abascal *et al.*, 1981; Enciso y Lombardero, 1981; Fischer, 1980; Boublik, 1987). Una de las claves del éxito de estos estudios fue la existencia de diversas ecuaciones de estado capaces de describir con precisión la termodinámica de modelos repulsivos de moléculas sencillas. En particular, la extensión de la teoría de la Partícula Escalada—inicialmente propuesta por Reiss, Frisch y Lebowitz (1959) para esferas duras—a modelos formados por cuerpos convexos resultó de gran utilidad (Boublik, 1975).

El resultado principal de la Teoría de la Partícula Escalada es una expresión para la ecuación de estado en términos del volumen y el parámetro de no-esfericidad del cuerpo convexo.¹ Distintas variantes de esta ecuación han sido empleadas no sólo para describir

¹Para una definición del parámetro de no-esfericidad, ver apartado 5.1.2

cuerpos convexos, sino también modelos formados por centros de interacción esféricos de baja anisotropía. Para esta clase de sistemas, Boublik y Nezbeda (1977) mostraron un procedimiento sencillo que permite determinar un parámetro de no-esfericidad efectivo con el que describir la termodinámica de cuerpos no-convexos mediante la ecuación de estado de cuerpos convexos.

El desarrollo de la teoría de perturbaciones clásica se vio frenado, sin embargo, cuando llegó la hora de extender el estudio a sistemas de moléculas flexibles, o más generalmente, a sistemas formados por moléculas de elevada anisotropía, para los que no existía una ecuación de estado apropiada que describiese la termodinámica del correspondiente sistema de referencia. Por este motivo, la extensión de la teoría de Wertheim a sistemas de esferas duras tangentes (Wertheim, 1987; Chapman *et al.*, 1988) ha supuesto un adelanto muy importante que permite vislumbrar por fin la posibilidad de formular una teoría de perturbaciones *clásica* para sistemas de moléculas flexibles.

Desgraciadamente, la teoría de Wertheim se desarrolló originalmente para un modelo molecular altamente idealizado, constituido por esferas duras tangentes, sin ángulos de enlace ni potenciales torsionales. Aunque posteriormente se ha reconocido la posibilidad de aplicar la teoría a modelos formado por monómeros con interacciones tipo Lennard-Jones o similares (Chapman, 1990; Ghonasgi y Chapman, 1994; Johnson *et al.*, 1994; Gil-Villegas *et al.*, 1997; MacDowell *et al.*, 2000), no se conoce una manera rigurosa de extender la teoría a modelos realistas, que den cuenta del solapamiento de los monómeros; de los ángulos de enlace y de los potenciales torsionales.

En cuanto a los ángulos de enlace y potenciales torsionales, el motivo principal de esta limitación es que en primer orden, la teoría de perturbaciones de Wertheim sólo considera correlaciones intramoleculares de dos cuerpos. Aunque existe la posibilidad de formular los sucesivos términos de perturbación, en los que entran en juego correlaciones de orden superior (ver por ejemplo Kierlik y Rosinberg, 1993), en la actualidad no se conocen suficientemente bien esta clase de correlaciones, ni es posible expresarlas de manera sencilla, con lo que la teoría pierde en este sentido su atractivo.

Fundamentalmente, sin embargo, el principal problema de la teoría de Wertheim estriba en la dificultad de considerar modelos formados por esferas con un alto grado de solapamiento, que es el caso habitual en la naturaleza. Si bien es presumible que detalles químicos tales como el ángulo de enlace o las correlaciones torsionales supongan nada más que una pequeña corrección a la ecuación de estado—cuanto menos a bajas densidades—el solapamiento entre las esferas es un factor crucial, ya que afecta considerablemente al volumen molecular y en consecuencia, a la fracción de empaquetamiento, que es probablemente el factor más influyente a la hora de determinar la ecuación de estado.

Realmente, el problema del solapamiento de los centros de interacción de las moléculas es una dificultad omnipresente en las teorías de ecuaciones de estado. Así pues, la alternativa más importante a la Teoría de Wertheim, que es la llamada Teoría Generalizada de Flory, (Honnell y Hall, 1989; Dickman y Hall, 1986), proporciona muy buenos

resultados para sistemas de esferas tangentes y es capaz de considerar detalles químicos como el ángulo de enlace, pero sin embargo, no hay una manera natural de extenderla a modelos con esferas solapadas, aunque se hayan propuesto diversas alternativas de carácter empírico (Yethiraj *et al.*, 1993; Costa, Zhou, Hall y Carra, 1995).

En este capítulo vamos a considerar la manera de extender la teoría de Wertheim a modelos moleculares realistas, como los alcanos, en los que se da la posibilidad de solapamiento entre los monómeros constituyentes. A continuación, compararemos las predicciones de la teoría con datos de simulación para modelos repulsivos de alcanos, tanto lineales como ramificados, así como para mezclas binarias de alcanos lineales.

6.1 Extensión de la teoría de Wertheim a modelos realistas

6.1.1 Aplicación de la teoría de Wertheim a modelos de esferas duras tangentes

En el apartado 3.2 vimos que, de acuerdo a la teoría de Wertheim, la ecuación de estado de una molécula formada a partir de la asociación de un conjunto de n monómeros viene dada por la siguiente expresión:

$$Z_{n\text{-mer}} = nZ_0 - (n-1)\left[1 + \rho \frac{\partial \ln \kappa}{\partial \rho}\right] \quad (6.1)$$

donde ρ es la densidad de n -meros y Z_0 es el factor de compresibilidad del fluido de monómeros sin potencial de asociación, evaluado a la densidad de monómeros ($n\rho$). A su vez, la fuerza de asociación, κ , se define como:

$$\kappa = \int_v g_0(\mathbf{r}_{12}) [\exp(-\beta\Phi(\mathbf{r}_{12})) - 1] d\mathbf{r}_{12} \quad (6.2)$$

donde g_0 es la función de distribución radial del fluido de monómeros en ausencia del potencial de asociación, Φ .

Cuando se considera la teoría de Wertheim como una teoría de asociación, el grado de asociación viene determinado por κ . En nuestro caso, sin embargo, la ecuación 6.1 ya está particularizada para el caso especial de asociación completa, en el que todos los monómeros se encuentran formando parte de uno u otro n -mero. Este límite corresponde al caso especial en el que el potencial de asociación es infinitamente profundo.

Consideremos por ejemplo un potencial de asociación de tipo armónico como el siguiente:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{2}k_\ell(r - \ell_0)^2 - E_b & r_{\min} < r < r_{\max} \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (6.3)$$

donde ℓ_0 es la distancia de enlace de equilibrio; k_ℓ es la constante de fuerza del potencial; r_{\min} y r_{\max} son unos parámetros que definen el alcance del potencial; mientras que E_b es un parámetro de energía que define la profundidad del pozo.

Sustituyendo este potencial asociativo en la expresión para κ , en el límite en el que el potencial es infinitamente estrecho ($k_\ell \rightarrow \infty$) e infinitamente profundo ($E_b \rightarrow \infty$), se obtiene:

$$\kappa = \text{cste} \cdot g_0(\ell_0) \quad (6.4)$$

Este es el valor de κ que se obtiene para el caso especial en el que el potencial asociativo es tan estrecho que se puede considerar que la distancia de enlace toma un único valor, ℓ_0 . Obsérvese que el valor preciso del prefactor de g_0 es irrelevante, puesto que lo único que determina las propiedades termodinámicas es la dependencia de κ con la densidad.

En las primeras aplicaciones de la teoría de Wertheim a moléculas flexibles, se consideró un sistema formado por esferas duras tangentes, en las que $\ell_0 = d$, siendo d el diámetro de las esferas. La ventaja de considerar esferas duras es que existen expresiones analíticas relativamente sencillas, tanto para Z_0 como para $g_0(d)$. Así pues, utilizando las expresiones de Carnahan-Starling para Z_0 y $g_0(d)$, se obtiene (Wertheim, 1987; Chapman *et al.*, 1988):

$$Z = n \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} - (n - 1) \frac{1 + y - y^2/2}{(1 - y)(1 - y/2)} \quad (6.5)$$

donde y es la fracción de empaquetado, definida como el producto del volumen molecular por la densidad, $y = V\rho$. El resultado obtenido es la expresión de la Teoría de Asociación de Wertheim para moléculas flexibles formadas por esferas duras tangentes.

Como ya hemos comentado, la expresión precedente proporciona buenos resultados para la ecuación de estado de modelos de esferas duras tangentes. Sin embargo, cuando se aplica la Teoría de Wertheim a modelos en los que la distancia de enlace es menor que el diámetro de la esfera dura, de tal modo que hay solapamiento entre las esferas, los resultados distan mucho de ser satisfactorios. En tales circunstancias, las aproximaciones que enunciamos al final del apartado 3.2 pierden buena parte de su validez. En particular, la primera aproximación, que supone que la ecuación 3.28, exacta en el límite de baja densidad, es aplicable a cualquier densidad, resulta en este caso muy poco afortunada.

6.1.2 La Ecuación de Wertheim Modificada

Aunque se han realizado numerosos esfuerzos para extender de un modo riguroso los conceptos de la teoría de Wertheim a modelos con solapamiento entre las esferas (ver por ejemplo Zhou y Stell, 1992), de momento los únicos resultados satisfactorios en este

sentido han sido de carácter empírico (Boublik *et al.*, 1990; Walsh y Gubbins, 1990; Amos y Jackson, 1992; Phan *et al.*, 1994; Zhou *et al.*, 1995a).

La idea subyacente en todas las aplicaciones mencionadas en el párrafo anterior consiste en suponer que la ecuación de Wertheim contiene las características esenciales de una ecuación de estado para moléculas flexibles. Los detalles químicos más finos, tales como el solapamiento, los ángulos de enlace, etc. se pueden añadir de una manera empírica sustituyendo el número real de monómeros, n , mediante un número efectivo, n_{ef} , que se determina por lo general imponiendo que el fluido “efectivo” reproduzca alguna propiedad geométrica del fluido bajo consideración.

La idea original de este tratamiento se debe a Boublik (1989), que estudió el desarrollo en series de Taylor predicha por la ecuación de Wertheim (6.1) y la comparó con las predicciones de su propia versión de la Teoría de la Partícula Escalada (Boublik, 1975). Boublik observó que, de acuerdo a la ecuación de Wertheim, el segundo coeficiente del virial de una molécula de n esferas tangentes viene dado por la siguiente ecuación:

$$B_2/\mathcal{V} = \frac{3}{2}n + \frac{5}{2} \quad (6.6)$$

Por el contrario, la expresión del segundo coeficiente del virial que predice la Teoría de la Partícula Escalada de Boublik para modelos de esferas duras solapantes, es:

$$B_2/\mathcal{V} = 3\alpha + 1 \quad (6.7)$$

donde α es el parámetro de no-esfericidad, que fuera definido en el apartado 5.1.2. De acuerdo a la Ec. 5.13, esta expresión es exacta para el caso de un cuerpo convexo, mientras que para cuerpos no-convexos, como es el caso de los modelos de esferas solapantes, α es un parámetro efectivo que se determina utilizando la superficie y el volumen del modelo y el radio de curvatura del esferocilindro que lo envuelve. Para el caso especial en el que la distancia de enlace aumenta hasta el punto de que las esferas son tangentes, entonces, \mathcal{R} , \mathcal{S} y \mathcal{V} son:

$$\mathcal{R} = \frac{(n-1)d}{4} + \frac{d}{2} \quad (6.8)$$

$$\mathcal{S} = n\pi d^2 \quad (6.9)$$

$$\mathcal{V} = n\frac{\pi}{6}d^3 \quad (6.10)$$

A partir de estas expresiones, se obtiene que el parámetro de no-esfericidad que predice la Teoría de la Partícula Escalada de Boublik, es:

$$\alpha = \frac{\mathcal{R}\mathcal{S}}{3\mathcal{V}} = \frac{1}{2}(n+1) \quad (6.11)$$

Sustituyendo este resultado en la expresión para el segundo coeficiente del virial (Ec. 6.7), resulta:

$$B_2/\mathcal{V} = \frac{3}{2}n + \frac{5}{2} \quad (6.12)$$

Es decir, para el modelo de esferas tangentes, la Teoría de Wertheim y la Teoría de la Partícula Escalada predicen un segundo coeficiente del virial idéntico. Esta observación sugiere la posibilidad de emplear la propia Teoría de Wertheim para describir modelos de esferas duras solapantes.

La idea de Boublik fue igualar las ecuaciones 6.6 y 6.7 e imponer un número de esferas tangentes efectivas, n_{ef} de tal modo que la Ecuación de Wertheim reprodujese el valor del segundo coeficiente del virial predicho por la Teoría de la Partícula Escalada. Es sencillo mostrar que la expresión para n_{ef} que resulta de imponer esta condición, es

$$n_{\text{ef}} = 2\alpha - 1 \quad (6.13)$$

Sustituyendo ahora el número real de monómeros, n , por el número efectivo, n_{ef} , en la ecuación 6.1, se obtiene:

$$Z = (2\alpha - 1) \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} - (2\alpha - 2) \frac{1 + y - y^2/2}{(1 - y)(1 - y/2)} \quad (6.14)$$

Como se puede ver, el resultado es una ecuación de estado en términos del parámetro de no-esfericidad. Esto sugiere una interpretación mucho menos restrictiva que la ecuación original de Wertheim (Ec. 6.1), ya que α está bien definido para cualquier clase de cuerpo convexo y como vimos en el capítulo 5, se puede definir de un modo efectivo para cuerpos no-convexos.

La bondad de esta ecuación fue mostrada por el propio Boublik (1989) para dímeros y tetrámeros rígidos y posteriormente por Boublik *et al.* (1990) para tetrámeros flexibles y otros modelos. Simultáneamente, Walsh y Gubbins (1990) aplicaron con éxito las mismas ideas a distintos modelos de esferas duras fusionadas.

A pesar de todo, hay que tener presente que la ecuación 6.14 encierra cierta ambigüedad cuando se utiliza para describir cuerpos no-convexos, ya que en estos casos el parámetro de no-esfericidad es efectivo y su valor exacto dependerá del modo en el que se determine (en el capítulo 5 vimos dos procedimientos alternativos para determinarlo). Para evitar esta ambigüedad, a lo largo de esta tesis utilizaremos una definición muy general de α , en términos del segundo coeficiente del virial de la molécula que representa. Así pues, suponemos que α queda implícitamente definido a partir de la siguiente ecuación:

$$B_2/\mathcal{V} = 3\alpha + 1 \quad (6.15)$$

Esta definición de α , que fue formulada originalmente por Rigby (1976), es equivalente a la definición de α en términos de \mathcal{R} , \mathcal{S} y \mathcal{V} para el caso especial de un cuerpo convexo, mientras que para cuerpos no-convexos se puede considerar como la definición de un parámetro de no-esfericidad efectivo. La definición del parámetro de no-esfericidad implícita en la ecuación anterior, junto con la expresión del factor de compresibilidad de la ecuación 6.14, fue utilizada por primera vez por Vega *et al.* (1994) con el objeto de describir la ecuación de estado de modelos de alcanos con interacciones repulsivas. Esta misma ecuación, que a lo largo de esta tesis denominaremos Ecuación de Wertheim Modificada (MW), ha sido aplicada en numerosos estudios posteriores (Vega, Lago y Garzon, 1994; Padilla y Vega, 1995; Vega y MacDowell, 1996; Vega, MacDowell y Padilla, 1996; MacDowell y Vega, 1998b; MacDowell, Vega y López-Rodríguez, 1999; Vega, MacDowell y López-Rodríguez, 1999), varios de los cuales han sido realizados en el marco de esta tesis.

A modo de resumen

A lo largo de esta tesis, utilizaremos la Ecuación de Wertheim Modificada con mucha frecuencia, para describir la ecuación de estado de modelos repulsivos de alcanos.

Según la ecuación MW, el factor de compresibilidad de un fluido se expresa mediante la siguiente relación:

$$Z = (2\alpha - 1) \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} - (2\alpha - 2) \frac{1 + y - y^2/2}{(1 - y)(1 - y/2)} \quad (6.16)$$

donde α es un factor de no-esfericidad efectivo que se define en términos del segundo coeficiente del virial del fluido, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{B_2}{\mathcal{V}} = 3\alpha + 1 \quad (6.17)$$

Con el fin de determinar α , es necesario determinar B_2 , lo que se puede hacer evaluándolo exactamente mediante el algoritmo propuesto en esta tesis (Apéndice C) o mediante alguno de los métodos empíricos descritos en el capítulo 5.

A lo largo de todo este capítulo, determinaremos α mediante el método empírico del radio de curvatura del paralelepípedo efectivo (RCPE*), que como vimos en el capítulo anterior, proporciona muy buenos resultados para modelos de alcanos de menos de cien eslabones y que, por otro lado, resulta mucho más rápido que la determinación exacta a través de B_2 . De acuerdo a este método, obtenemos α como un promedio conformacional del α_i de cada confórmero. Para reducir el esfuerzo computacional, el promedio conformacional se determina utilizando la aproximación de isómeros rotacionales, de tal modo que:

$$\alpha = \sum_i x_i \alpha_i^{\text{RCPE*}} \quad (6.18)$$

donde $\alpha_i^{\text{RCPE}^*}$ denota aquí el parámetro de no-esfericidad del confórmero i , determinado mediante el método RCPE*; y x_i es la fracción de confórmeros de tipo i presentes en una muestra a la temperatura correspondiente y densidad nula:

$$x_i = \frac{e^{-\beta U_i^{\text{intra}}}}{\sum_i e^{-\beta U_i^{\text{intra}}}} \quad (6.19)$$

Igualmente, el volumen molecular medio, \mathcal{V} , necesario para evaluar la fracción de empaquetado, $y = \rho\mathcal{V}$, se determina como un promedio del volumen de cada uno de los confórmeros:

$$\mathcal{V} = \sum_i x_i \mathcal{V}_i \quad (6.20)$$

donde el volumen de cada uno de los confórmeros, \mathcal{V}_i , se determina mediante el eficiente algoritmo desarrollado por Dodd y Theodorou (1991).

Para evaluar los promedios de las ecuaciones 6.18 y 6.20, procedemos de dos maneras distintas, dependiendo del tamaño de la población conformacional bajo consideración. Para alcanos con menos de 5 grados de libertad torsionales, es posible determinar los promedios por enumeración exhaustiva de las propiedades de cada uno de ellos, de tal modo que las sumatorias se evalúan exactamente. Para alcanos con más de 5 grados de libertad torsionales, por el contrario, evaluamos las ecuaciones 6.18 y 6.20 aproximadamente, mediante un muestreo por el método de Monte Carlo, empleando el algoritmo de pivoteo (ver apartado 4.5.2) o reptación (ver apartado 4.5.1) según el caso.

6.1.3 Otras extensiones empíricas de la teoría de Wertheim

Aparte de la Ecuación de Wertheim Modificada y de la extensión propuesta por Boublik (1989) y Walsh y Gubbins (1990), a lo largo del tiempo han aparecido otras formas alternativas de calcular el número efectivo de esferas tangentes, que pasamos a describir a continuación brevemente.

La extensión de Amos y Jackson

Amos y Jackson (1992) han propuesto una extensión de la ecuación de Wertheim que permite describir la ecuación de estado de modelos de esferas fusionadas. Con este fin, suponen un modelo efectivo de esferas tangentes con la misma geometría que el modelo de esferas fusionadas. Así pues, describen un dímero de esferas fusionadas mediante un dímero de esferas tangentes, un trimero de esferas fusionadas mediante un trimero de esferas tangentes, etc. Los parámetros geométricos de las esferas tangentes se determinan entonces imponiendo la igualdad de los parámetros de no-esfericidad de ambos modelos. Este procedimiento es útil para aquellos casos en los que se conocen expresiones analíticas

para el parámetro de no-esfericidad de los modelos, pero resulta mucho menos práctico en cuanto la geometría de los modelos es complicada y el parámetro de no-esfericidad se debe determinar numéricamente.

La extensión de Phan, Kierlik y Rosinberg

En lugar de proponer alguna clase de cuerpo efectivo, Phan *et al.* (1994) han propuesto un esquema interpolador, en el que la ecuación de estado de un dímero de esferas fusionadas se obtiene como una combinación lineal de la ecuación de estado de un dímero de esferas tangentes, descrito mediante la ecuación de Wertheim (Ec. 6.1), y la ecuación de estado de esferas duras, descrita mediante la expresión de Carnahan-Starling. La idea se puede extender a cadenas de esferas fusionadas con un número arbitrario de esferas, pero resulta bastante artificiosa. Además, la función interpoladora se determina de un modo arbitrario y no predice diferencias entre modelos con distintos ángulos de enlace o potenciales torsionales.

La extensión de Zhou, Hall y Stell

Zhou *et al.* (1995a) han propuesto determinar el número efectivo de esferas tangentes imponiendo que la superficie y el volumen del sistema de esferas fusionadas sean iguales a las correspondientes cantidades del sistema de esferas tangentes. Este método tiene la ventaja de que requiere como únicos parámetros el volumen y la superficie del modelo que se pretende describir. Dichos parámetros están bien definidos siempre y se determinan más fácilmente que el parámetro de no-esfericidad o el segundo coeficiente del virial. Aunque la superficie y el volumen no parecen ser parámetros tan relevantes como el segundo coeficiente del virial, estos autores han mostrado que el método proporciona predicciones satisfactorias para cadenas fusionadas de hasta 16 eslabones.

6.2 Resultados para modelos de alcanos con potencial de esfera dura

6.2.1 El modelo

En esta sección vamos a considerar un modelo de alcano descrito de acuerdo a la aproximación de ligaduras flexibles, en el que se fijan las distancias y ángulos de enlace a sus valores de equilibrio. Esencialmente se trata de un modelo atomístico como el descrito en el apartado 2.1, con una distancia de enlace fijada a $\ell_0 = 1.53$ Å, un ángulo de enlace de $\theta_0 = 109.47^\circ$ y un potencial torsional entre ángulos dihedros de tipo Ryckaert-Bellemans. En cuanto a las interacciones no-locales, se describen mediante un potencial de esferas duras, caracterizado por un diámetro $d = 3.7109$ Å. Este potencial

tiene efecto entre todos los centros de interacción separados por más de tres enlaces. Así mismo, las interacciones intermoleculares se describen mediante el mismo potencial de esferas duras. Obsérvese que el modelo no hace diferencia entre los distintos tipos de centros de interacción (CH_3 , CH_2 , etc.), estando caracterizados cada uno de ellos por una esfera dura de igual diámetro.

6.2.2 Las simulaciones

Para contrastar la calidad de las predicciones de la Ecuación de Wertheim Modificada, vamos a compararlas con resultados de simulación, obtenidos mediante un código de Monte Carlo en el colectivo NpT. Se trata de un código muy general, desarrollado a lo largo de esta tesis, que permite calcular las propiedades de equilibrio de modelos de centros de interacción, tanto rígidos como flexibles y en particular alcanos lineales, así como *cualquiera* de sus isómeros ramificados.

Todas las simulaciones descritas en este apartado se realizaron en una caja cúbica con 108 moléculas. La duración de la fase de producción de resultados fue de 40000 ciclos, cada uno de los cuales fue precedido por otros tantos ciclos de equilibrado. Cada uno de los ciclos consiste en una sucesión de 108 cambios tentativos de las posiciones de las moléculas—tantos como moléculas hay en el sistema—seguidos de un cambio tentativo del volumen de la caja. Los cambios en las posiciones de las moléculas se escogen al azar de entre las siguientes posibilidades:

- Traslación del centro de masa de una molécula.
- Rotación de una molécula en torno a un eje que pasa por uno de los átomos de la molécula —escogido al azar— y cuya dirección es escogida también al azar.
- Torsión de uno o más de los ángulos dihedros de una molécula, mediante el método de sesgo configuracional.
- Eliminación de una molécula y crecimiento completo en alguna otra parte de la caja de simulación mediante el método de sesgo configuracional.

En cada uno de los tipos de movimientos, la molécula objeto del cambio fue escogida al azar. La proporción con la que se realizaron cada uno de los movimientos fue de 5 : 5 : 9 : 1, respectivamente.²

Para iniciar la simulación, se escogió un conformero cualquiera de la molécula bajo estudio y se replicó en todo el espacio como si de una red α -N₂ se tratara. El volumen

²La proporción con la que se realiza cada movimiento puede escogerse a voluntad. Así pues, suprimiendo los movimientos de sesgo configuracional, el programa es capaz de simular cuerpos rígidos de geometría arbitraria.

inicial se impuso lo suficientemente grande como para que no se produjese ningún solapamiento y la ecuación de estado se obtuvo comprimiendo paulatinamente el sistema, hasta alcanzar la presión máxima deseada.

Los principios de la simulación de Monte Carlo y su extensión al colectivo NpT, así como los fundamentos del método de sesgo configuracional aplicado al caso de alcanos lineales y ramificados, puede consultarlos el lector en el capítulo 4. En cuanto a los detalles de carácter metodológico y los algoritmos novedosos empleados para simular alcanos de cualquier clase, se remite al lector a los apéndices B.

6.2.3 Resultados para isómeros del hexano, heptano y octano

Pasamos ahora a comparar los resultados de simulación con las predicciones de la Ecuación de Wertheim Modificada. Todos los resultados que se presenten en este apartado, y de hecho, todos los resultados de este capítulo, se han realizado a una temperatura de $T = 366.88$ K. Si bien la temperatura no tiene efecto alguna sobre las interacciones de esfera dura del modelo, sí afectan a la población conformacional, a través del potencial torsional de Ryckaert-Bellemans.

El primer requisito necesario para aplicar la Ecuación de Wertheim Modificada es determinar los valores del parámetro de no-esfericidad y del volumen molecular. Como en este apartado consideraremos nada más que isómeros del hexano, el heptano y el octano, que tienen como máximo cinco grados de libertad torsionales, el número de conformeros en la aproximación RIS no excede nunca los 243, con lo que los parámetros se determinan calculando por enumeración exhaustiva los promedios de las ecuaciones 6.18 y 6.20.

Los resultados obtenidos para distintos isómeros se muestran en la tabla 6.1, en la que se pueden ver, por un lado, los valores de α obtenidos mediante el método RCPE* y por otro, los obtenidos mediante la evaluación numérica de los coeficientes del virial. Al igual que observáramos en el capítulo 5, vemos que el método RCPE* proporciona muy buenas estimaciones para α , aunque en el caso de los alcanos ramificados se observa cierta tendencia sistemática a subestimar el valor exacto.

Una vez determinados los dos únicos parámetros que requiere la Ecuación de Wertheim Modificada para describir la ecuación de estado, utilizamos las estimaciones de α obtenidas mediante el método RCPE* para predecir la ecuación de estado de isómeros del hexano, heptano y octano.

En la figura 6.1 mostramos la ecuación de estado de cuatro de los cinco isómeros del hexano, a saber, el n-hexano, el 3-metilpentano, el 2,3-dimetilbutano y el 2,2-dimetilbutano. Los círculos muestran los resultados obtenidos por simulación, mientras que las líneas continuas corresponden a las predicciones de la Ecuación de Wertheim Modificada. Obsérvese que para el caso del n-hexano y el 3-metilpentano, el acuerdo entre teoría y simulación es casi perfecto. Para el caso del 2,3 y el 2,2-dimetilbutano, los resultados son también muy buenos, aunque la teoría subestima ligeramente el factor de

alcano	α^{exct}	α^{RCPE}	\mathcal{V}/d^3
Isómeros del hexano			
n-hexano	1.388764	1.384190	2.027161
2-metilpentano	1.342432	1.326175	2.020609
3-metilpentano	1.299319	1.286616	2.014426
2,3-dimetilbutano	1.260096	1.242015	2.008400
2,2-dimetilbutano	1.244580	1.228991	2.006021
Isómeros del heptano			
n-heptano	1.481831	1.474216	2.326571
3-metilhexano	1.400875	1.381213	2.314944
3-etilpentano	1.365731	1.344971	2.310332
2,3-dimetilpentano(R)	1.324803	1.303196	2.303199
3,3-dimetilpentano	1.278768	1.264449	2.294881
2,2,3-trimetilbutano	1.255534	1.233229	2.290177
Isómeros del octano			
n-octano	1.573728	1.578162	2.625892
4-metilheptano	1.507777	1.489392	2.615952
3-etilhexano(R)	1.469124	1.449776	2.611095
2,5-dimetilhexano(S,R)	1.460839	1.448761	2.610603
2,2,3-trimetilpentano(S)	1.324832	1.309049	2.584962
3-etil-3-metilpentano	1.318695	1.313148	2.583754
2,2,3,3-tetrametilbutano	1.250243	1.236054	2.569577

Tabla 6.1: Parámetros necesarios para la evaluación de la ecuación de estado de acuerdo a la Teoría Modificada de Wertheim para $T = 366.88$ K. α^{exct} es el parámetro de no-esfericidad exacto, evaluado a partir del segundo coeficiente del virial determinado numéricamente. α^{RCPE} es el parámetro de no-esfericidad estimado mediante el método del Radio de Curvatura del Paralelepípedo Efectivo, de acuerdo a la ecuación 6.18. \mathcal{V} es el volumen molecular medio en unidades del diámetro de esfera dura.

compresibilidad a alta densidad. La calidad de los resultados es, en cualquier caso, muy buena, considerando que se predice la ecuación de estado desde las más bajas densidades hasta fracciones de empaquetado $y = 0.5$, no muy lejanas a la transición líquido-sólido.

Pasemos ahora a la familia de isómeros del heptano, que consta en total de nueve miembros. En la figura 6.2 mostramos la ecuación de estado de seis isómeros representativos. El isómero lineal, que es, naturalmente, el n-heptano; el único isómero con un grupo etilo, que es el 3-etilpentano; uno de los dos isómeros monometilados, el 3-metilhexano; dos de los cuatro isómeros dimetilados, el 2,3-dimetilpentano y el 3,3-dimetilpentano; y finalmente, el único isómero trimetilado, el 2,2,3-trimetilbutano. Una vez más, el acuerdo entre la teoría y la simulación es excelente para el caso del isómero li-

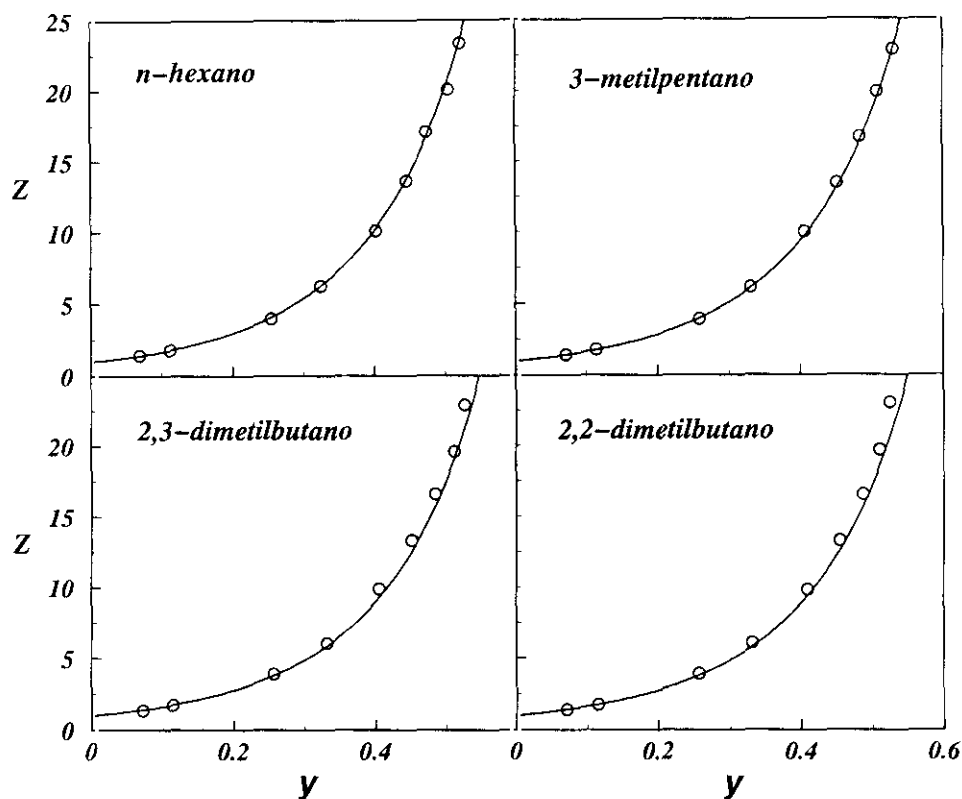


Figura 6.1: Factor de compresibilidad en función de la fracción de empaquetado para distintos isómeros del hexano. Los símbolos son datos de simulación de Monte Carlo y la línea continua la predicción de la Ecuación Modificada de Wertheim, 6.16

neal, el n-heptano. Los resultados son también de la misma calidad para el 3-etilpentano y el 3-metilhexano. Al igual que sucediera con el caso de los isómeros del hexano, sin embargo, los resultados de los isómeros más ramificados, el 2,3-dimetilbutano, el 3,3-dimetilhexano y especialmente el 2,2,3-trimetilbutano son algo menos buenos; presentando, en cualquier caso, un acuerdo bastante razonable.

En cuanto a la familia de isómeros del octano, que está constituida en total por 18 miembros, vamos a considerar aquí seis miembros representativos. El isómero lineal, que es el n-octano; un isómero etilado, el 3-etilhexano; uno de los tres isómeros monometilados, el 4-metilheptano; uno de los cuatro isómeros dimetilados, el 2,5-dimetilhexano; uno de los dos isómeros con un grupo etilo y otro grupo metilo, el 3,3-etilmetilpentano; y finalmente, el único isómero tetrametilado, el 2,2,3,3-tetrametilbutano. Los resultados de la ecuación de estado, obtenidos por simulación y mediante la Ecuación de Wertheim Modificada, se muestran en la figura 6.3, donde se observa una vez más un

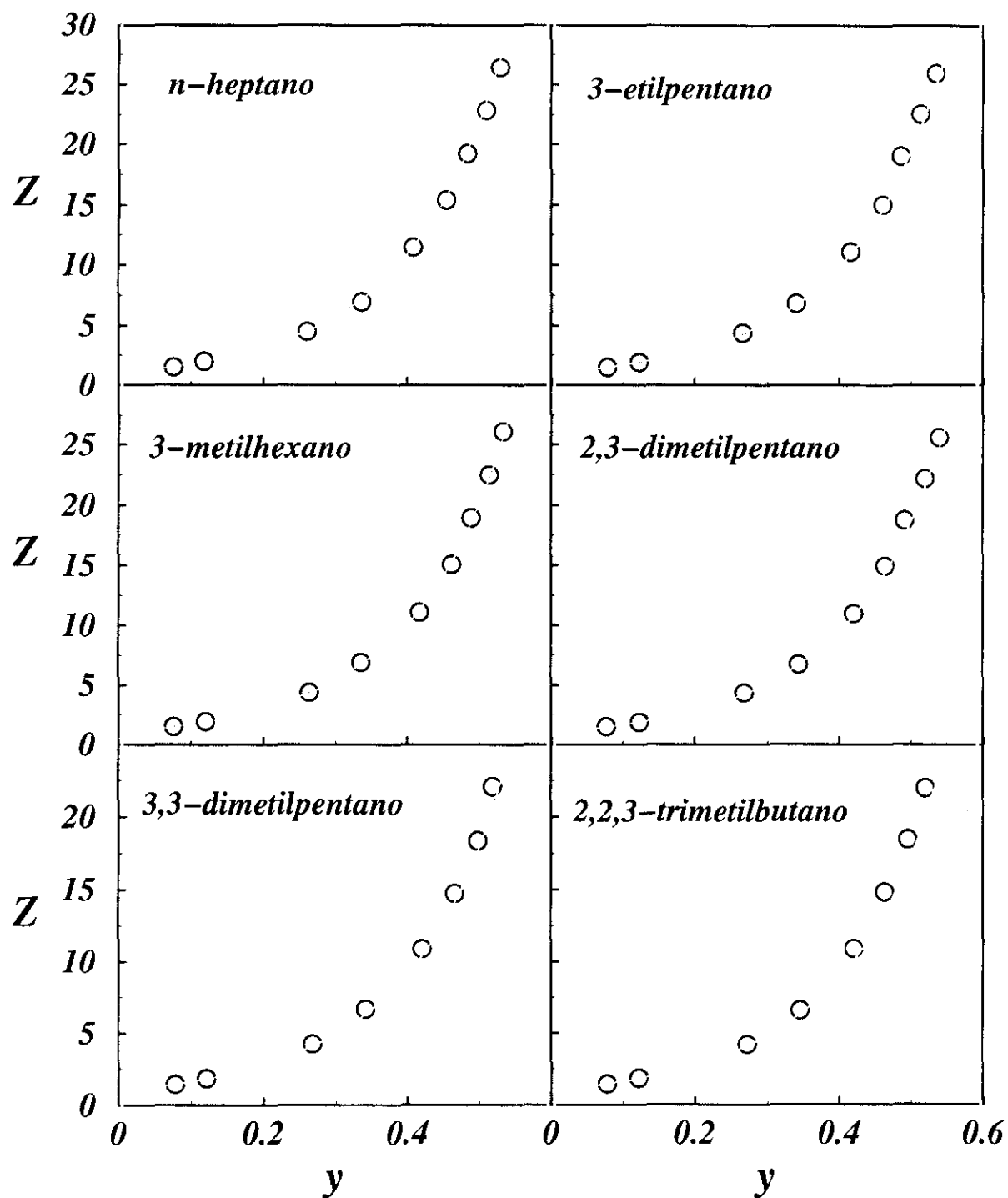


Figura 6.2: Factor de compresibilidad en función de la fracción de empaquetado para distintos isómeros del heptano. Los símbolos son datos de simulación de Monte Carlo y la línea continua la predicción de la Ecuación Modificada de Wertheim, 6.16

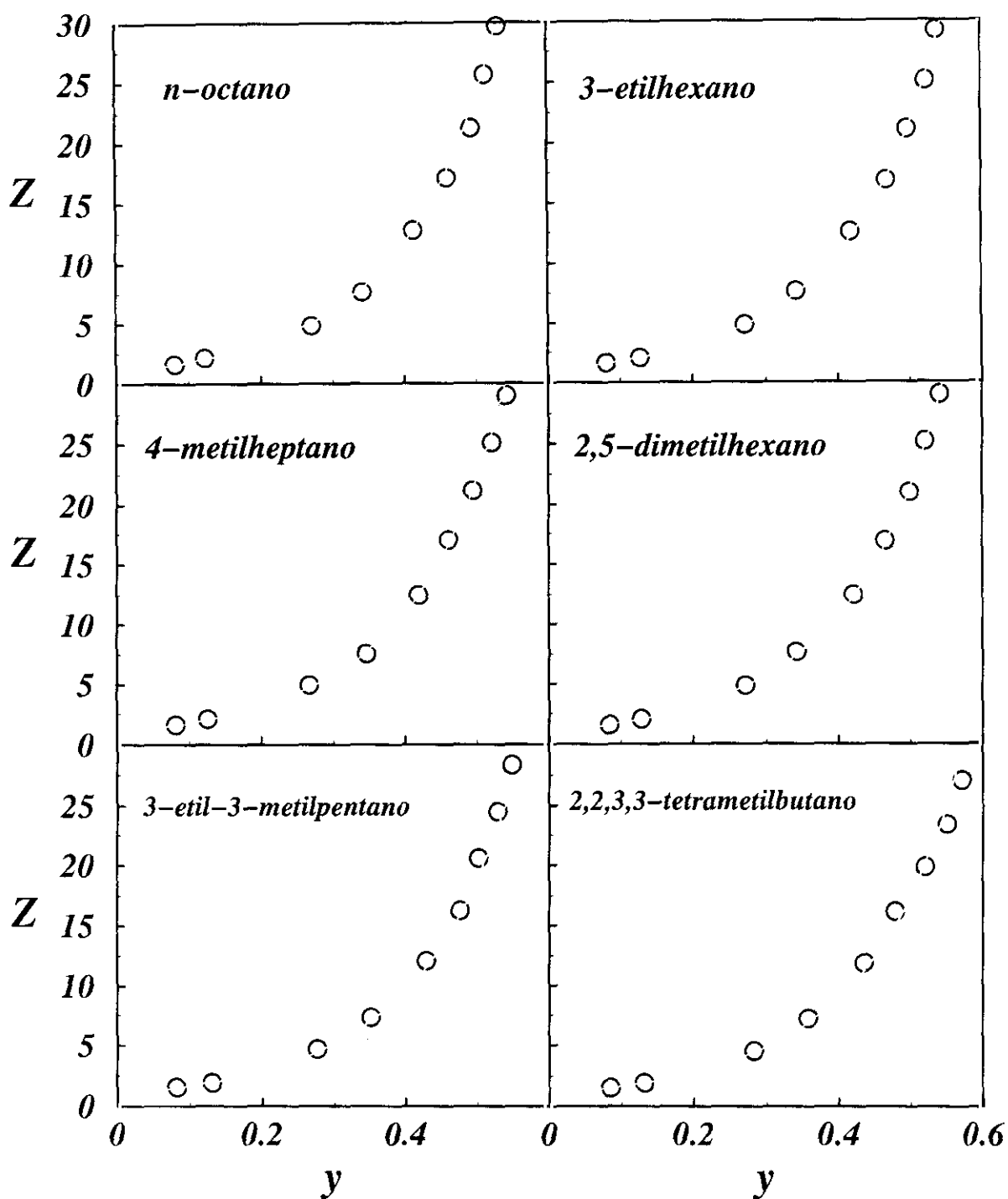


Figura 6.3: Factor de compresibilidad en función de la fracción de empaquetado para distintos isómeros del octano. Los símbolos son datos de simulación de Monte Carlo y la línea continua la predicción de la Ecuación Modificada de Wertheim, 6.16

$p/k_B T$	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5
0.05	0.035(2)	0.036(2)	0.035(3)	0.035(2)	0.034(2)
0.10	0.057(3)	0.057(3)	0.056(3)	0.056(3)	0.055(3)
0.50	0.128(3)	0.128(3)	0.128(3)	0.124(5)	0.125(4)
1.00	0.165(4)	0.165(3)	0.164(4)	0.162(3)	0.160(4)
2.00	0.204(4)	0.202(4)	0.201(3)	0.197(3)	0.198(3)
3.00	0.226(3)	0.225(3)	0.224(2)	0.222(3)	0.220(2)
4.00	0.242(3)	0.241(4)	0.240(2)	0.236(3)	0.234(2)
5.00	0.254(3)	0.255(2)	0.252(3)	0.248(3)	0.249(2)
6.00	0.261(2)	0.262(2)	0.263(3)	0.259(2)	0.257(1)

Tabla 6.2: Ecuación de estado de isómeros del hexano a $T = 366.88$ K, obtenida por simulación. La presión, $p/k_B T$, viene dada en unidades de d^3 , al igual que las densidades, que corresponden, de izquierda a derecha, al 2,2-dimetilbutano (ρ_1), 2,3-dimetilbutano (ρ_2), 3-metilpentano (ρ_3), 2-metilpentano (ρ_4), y n-hexano (ρ_5). Los números entre paréntesis son una estimación de la incertidumbre en la última cifra, medida como una desviación estándar.

excelente acuerdo para el isómero lineal, el n-octano, así como para el 3-etilhexano, el 4-metilheptano y el 2-5-dimetilhexano. En cuanto al 3,3-etilmetilpentano y el 2,2,3,3-tetrametilbutano, los resultados son también muy buenos, aunque no tanto como para los casos anteriores.

Una cuestión interesante que no ha sido posible tratar en las figuras que hemos mostrado es la diferencia entre la ecuación de estado de los distintos isómeros de una misma familia de alcanos. De hecho, las diferencias son tan pequeñas, especialmente para los isómeros del hexano, que si hubiesemos representado todas las curvas en la misma figura, esta habría aparecido excesivamente confusa. Para hacer esta comparación, resulta más conveniente acudir a las tablas 6.2, 6.3 y 6.4, donde mostramos los resultados obtenidos mediante simulación para los isómeros del hexano, el heptano y el octano, respectivamente.

Lo primero que salta a la vista al observar la tabla 6.2 es el gran parecido entre la ecuación de estado de los distintos isómeros. De hecho, las diferencias en la densidad a igual presión para los isómeros 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano y 3-metilpentano caen dentro del margen de error de los datos. A este respecto, conviene recordar que en el modelo de alcano utilizado, todos los centros de interacción tienen igual diámetro. En un modelo más realista, en el que los distintos tipos de centro de interacción tuviesen distinto diámetro (por ejemplo, $d_{CH_3} > d_{CH_2}$) cabría esperar diferencias mayores. En este sentido, hubiese sido quizá más interesante emplear un modelo de esta clase para permitir discriminar entre los distintos isómeros con mayor claridad.

En cualquier caso, y a pesar de las pequeñas diferencias, la tabla 6.2 permite apreciar

$p/k_B T$	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6
0.05	0.034(2)	0.034(2)	0.033(2)	0.034(2)	0.033(2)	0.033(2)
0.10	0.053(3)	0.053(3)	0.053(3)	0.053(3)	0.052(2)	0.051(3)
0.50	0.119(3)	0.117(4)	0.116(4)	0.115(3)	0.114(3)	0.112(3)
1.00	0.151(3)	0.149(3)	0.149(3)	0.147(3)	0.145(3)	0.144(3)
2.00	0.183(2)	0.183(2)	0.182(2)	0.180(2)	0.180(2)	0.175(2)
3.00	0.202(2)	0.203(3)	0.201(2)	0.199(2)	0.199(1)	0.195(2)
4.00	0.216(2)	0.217(3)	0.213(2)	0.210(2)	0.211(2)	0.208(2)
5.00	0.227(2)	0.226(2)	0.225(2)	0.222(1)	0.222(2)	0.219(1)
6.00	0.237(1)	0.234(2)	0.234(2)	0.231(2)	0.230(1)	0.227(2)

Tabla 6.3: Ecuación de estado de isómeros del heptano a $T = 366.88$ K, obtenida por simulación. La presión, $p/k_B T$, viene dada en unidades de d^3 , al igual que las densidades, que corresponden, de izquierda a derecha, al 2,2,3-trimetilbutano (ρ_1), 3,3-dimetilpentano (ρ_2), 2,3-dimetilpentano (ρ_3), 3-etilpentano (ρ_4), 3-metilhexano (ρ_5) y n-heptano (ρ_6). Los números entre paréntesis son una estimación de la incertidumbre en la última cifra, medida como una desviación estándar.

la habilidad de la ecuación MW para describir las diferencias sutiles en la ecuación de estado de los isómeros del hexano. En efecto, analizando la ecuación 6.16, se llega a la conclusión de que, a una presión dada, la fracción de empaquetado de un fluido debe ser tanto mayor cuanto menor sea α . Por otro lado, la tabla 6.1 muestra que, para los isómeros estudiados, \mathcal{V} es tanto mayor cuanto mayor sea α . En consecuencia, se deduce que, de acuerdo a la Ecuación MW, la densidad de nuestros modelos a una presión dada debe ser tanto mayor cuanto menor sea α .

Comprobemos a continuación que los datos de simulación obtenidos corroboran esta predicción de la ecuación MW: Si utilizamos la tabla 6.1, observamos que los isómeros del hexano, en orden de α creciente, son, el 2,2-dimetilbutano, el 2,3-dimetilbutano, el 3-metilpentano, el 2-metilpentano y el n-hexano. Si ahora analizamos la tabla 6.2, en la que se muestra la ecuación de estado de los distintos isómeros del n-hexano, se observa que, en efecto, y salvo algunas excepciones achacables a la incertidumbre de los datos, las densidades siguen, de mayor a menor, el orden de la lista anterior. Así pues, las densidades del 3-metilpentano (ρ_3) son sistemáticamente mayores que las del 2-metilpentano (ρ_4) y estas a su vez—salvo una excepción para $p/k_B T = 6$ —son menores que las del 2,2-dimetilbutano (ρ_1). Igualmente, el n-hexano, que es el isómero con mayor no-esfericidad (mayor α), es el que menor densidad presenta a una presión dada, tal y como predice la ecuación MW.

En la tabla 6.3, donde se muestra la ecuación de estado obtenida por simulación para un grupo de isómeros del heptano, podemos apreciar de nuevo que la ecuación MW es capaz de justificar las pequeñas diferencias que aparecen en la densidad de equilibrio

$p/k_B T$	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6
0.05	0.033(2)	0.032(2)	0.032(2)	0.031(2)	0.031(2)	0.031(2)
0.10	0.051(3)	0.051(2)	0.049(3)	0.049(3)	0.048(2)	0.047(2)
0.50	0.110(4)	0.107(3)	0.104(3)	0.104(3)	0.102(2)	0.103(2)
1.00	0.139(3)	0.136(3)	0.131(2)	0.131(3)	0.132(2)	0.130(2)
2.00	0.169(3)	0.166(2)	0.161(2)	0.160(2)	0.160(3)	0.157(2)
3.00	0.186(2)	0.184(2)	0.178(2)	0.179(2)	0.176(2)	0.175(1)
4.00	0.202(2)	0.194(2)	0.191(2)	0.190(1)	0.189(1)	0.188(2)
5.00	0.214(2)	0.204(1)	0.199(1)	0.200(2)	0.199(2)	0.195(2)
6.00	0.222(2)	0.212(2)	0.207(2)	0.206(1)	0.207(2)	0.202(1)

Tabla 6.4: Ecuación de estado de isómeros del octano a $T = 366.88$ K, obtenida por simulación. La presión, $p/k_B T$, viene dada en unidades de d^3 , al igual que las densidades, que corresponden, de izquierda a derecha, al 2,2,3,3-tetrametilbutano (ρ_1), 3-etil-3-metilpentano (ρ_2), 2,5-dimetilhexano (ρ_3), 3-etilhexano (ρ_4), 4-metilheptano (ρ_5) y n-octano (ρ_6). Los números entre paréntesis son una estimación de la incertidumbre en la última cifra, medida como una desviación estándar.

a una presión dada. Así pues, si miramos la última línea de la tabla y ordenamos los alcanos de mayor a menor presión, obtenemos, en primer lugar, el 2,2,3-trimetilpentano, el 3,3-dimetilpentano, el 2,3-dimetilpentano, el 3-etilpentano, el 3-metilhexano y el n-heptano. Si ahora empleamos la tabla 6.1, y ordenamos los isómeros del heptano en orden de α creciente, obtenemos una lista que es coincidente, en todos los casos, con la lista anterior, lo que muestra que la ecuación MW distingue nuevamente el efecto de la ramificación en la ecuación de estado.

El estudio de la ecuación de estado de los isómeros del octano, que se presenta en la tabla 6.4, no hace sino corroborar las observaciones que hemos hecho en los párrafos precedentes para los isómeros del hexano y el heptano. Así pues, la lista de los isómeros del octano, ordenados de menor a mayor α , es, 2,2,3,3-tetrametilbutano, 3-etil-3-metilpentano, 2,5-dimetilhexano, 4-metilheptano, 3-etilhexano y n-octano. La predicción de la ecuación MW es que las densidades, ordenados de mayor a menor, deben seguir el mismo orden que la lista anterior, predicción que, como muestra la tabla 6.4, se cumple en todos los casos, salvo para la pareja 4-metilheptano, 3-etilhexano, que presenta algunas excepciones, fácilmente achacables a las incertidumbres de los datos y al hecho de que la no-esfericidad de estos dos alcanos es muy parecida, 1.508 en un caso y 1.469 en el otro.

6.3 Resultados para modelos de alcanos con potencial tipo WCA

6.3.1 El modelo

En esta sección vamos a considerar un modelo de alcano con ligaduras flexibles exactamente igual al descrito en la sección anterior, salvo por los centros de interacción, que en lugar de ser descritos mediante un potencial de esfera dura, serán descritos mediante un potencial de tipo Weeks-Chandler-Andersen (WCA), que fuera empleado por vez primera vez por estos autores para describir las interacciones repulsivas del fluido de Lennard-Jones. En resumidas cuentas, vamos a utilizar un modelo de alcano con una distancia de enlace, $\ell_0 = 1.53\text{\AA}$, un ángulo de enlace tetrahédrico, $\theta_0 = 109.47^\circ$ y un potencial torsional tipo Ryckaert-Bellemans. En cuanto a los centros de interacción, suponemos que están descritos mediante el potencial WCA, que toma la siguiente forma:

$$u_0(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \epsilon & r \leq 2^{1/6}\sigma \\ 0 & r > 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad (6.21)$$

Este potencial esta constituido por la parte repulsiva—es decir, la parte con pendiente negativa—del potencial Lennard-Jones, al que se le añade la energía ϵ para garantizar que el cero de energías corresponde a la separación infinita entre los centros de interacción. Para los parámetros de energía y alcance, ϵ y σ , hemos escogido los valores que utilizaran Ryckaert y Bellemans (1978) para simular por primera vez la dinámica del butano. Así pues, suponemos un parámetro de energía $\epsilon/k_B = 72\text{ K}$ y un parámetro de alcance $\sigma = 3.923\text{ \AA}$, para todos los centros de interacción.

6.3.2 Correspondencia entre un modelo de esferas duras y un modelo WCA

Aunque en el apartado anterior hemos visto que la ecuación MW proporciona una descripción satisfactoria de las propiedades de alcanos lineales y ramificados con interacciones de esfera dura, en la práctica, las teorías de perturbaciones suelen emplear un sistema de referencia formado por un potencial, que si bien es de caracter repulsivo, no llega hasta el punto extremo de repulsión que describe la esfera dura.

Probablemente, el sistema de referencia más habitual, es el formado por centros de interacción descritos con un potencial de tipo WCA. La ventaja de utilizar este potencial de referencia es que suele producir una rápida convergencia de la serie de perturbaciones. Este hecho ha quedado de manifiesto en distintas aplicaciones de la teoría de perturbaciones a fluidos monoatómicos (Weeks *et al.*, 1971) y fluidos moleculares rígidos (Abascal *et al.*, 1981; Vega, 1991).

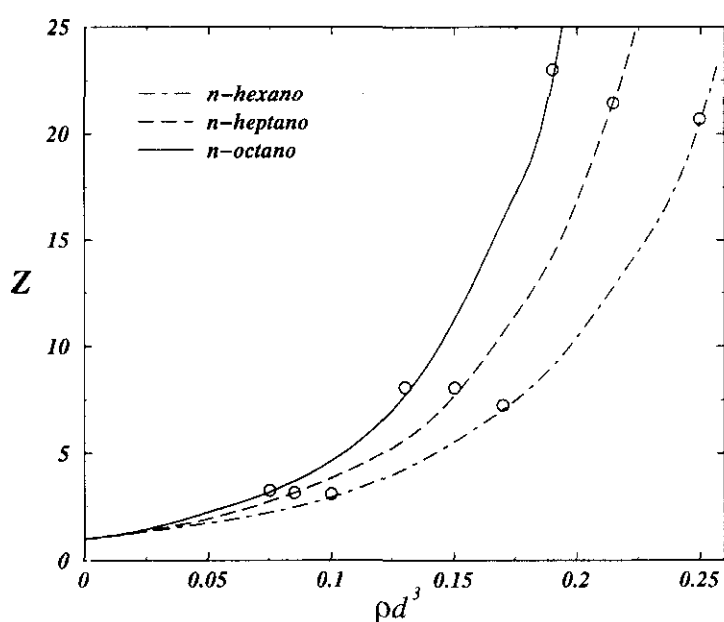


Figura 6.4: Comparación entre la ecuación de estado de modelos de alcanos WCA y modelos de alcanos HS con diámetro duro determinado mediante la ecuación 6.22, $T = 366.88$ K. Las líneas continuas son un ajuste a los datos de Monte Carlo obtenidos en esta tesis para el modelo HS. Los símbolos son datos de Dinámica Molecular obtenidos por Padilla y Vega (1995) para el modelo WCA.

Un sistema de referencia como el WCA tiene el inconveniente, sin embargo, de que su descripción teórica presenta mayores dificultades que la del sencillo modelo con centros de interacción formados por esferas duras. Para obviar el problema de la descripción del modelo de centros de interacción WCA, en esta tesis proponemos hacer corresponder la termodinámica de dicho modelo con la de uno de iguales características, pero con centros de interacción tipo esfera dura de diámetro adecuado. Es decir, proponemos describir la termodinámica del modelo de alcano con centros de interacción tipo WCA mediante un modelo efectivo con longitud y ángulo de enlace iguales, pero con centros de interacción de tipo esfera dura. Como ya vimos en el apartado anterior, la termodinámica del correspondiente fluido de esferas duras la podemos describir satisfactoriamente mediante la Ecuación de Wertheim Modificada, con tan solo determinar previamente el volumen molecular y el parámetro de no-esfericidad. Para determinar el diámetro de esfera dura efectivo, tomamos prestado el método de Barker y Henderson (1967), en el que las características de un fluido con un potencial repulsivo blando, u_0 , se pueden hacer corresponder con las de un fluido efectivo de esferas duras, con diámetro dado por la siguiente ecuación:

$$d = \int_0^{\infty} [1 - e^{-\beta u_0(r)}] dr \quad (6.22)$$

La justificación de esta correspondencia es conocida desde hace tiempo para el caso particular de fluidos monoatómicos (Hansen y McDonald, 1986).³ Para el caso de fluidos poliatómicos, por el contrario, justificar este procedimiento resulta más complicado y lo consideraremos simplemente como una alternativa plausible.

En términos de esta aproximación, podemos describir la ecuación de estado de un modelo de alcano WCA mediante la ecuación de estado de un modelo de alcano de esferas duras, con tal de determinar previamente el correspondiente diámetro duro. En esta sección, limitaremos el estudio a la isoterma $T = 366.88\text{K}$, para la cual el diámetro duro de Barker-Henderson que corresponde al potencial WCA es $d = 3.7109\text{\AA}$. El lector recordará que este es precisamente el diámetro que utilizáramos en el modelo de Alcano de esferas duras de la sección anterior. Así pues, si el procedimiento de correspondencia que hemos propuesto aquí es adecuado, los datos de simulación de un modelo de alcano WCA deberían coincidir con los que obtuviéramos para el modelo de alcano de esferas duras de la sección anterior.

La validez de esta hipótesis se puede comprobar observando la figura 6.4, en la que se muestra el factor de compresibilidad de los modelos WCA y HS para el n-hexano, n-heptano y n-octano. En esta figura, las líneas son un ajuste de los datos del modelo de esferas duras, obtenidos por simulación de Monte Carlo; mientras que los círculos son

³Sorprendentemente, en un artículo muy reciente Mon (2000) llama la atención sobre una aproximación adicional que se hace en esta clase de tratamientos y que parece haber pasado desapercibida hasta la fecha.

n	alcano	α^{RCPE}	\mathcal{V}/d^3
4	n-butano	1.1992	1.4275
6	n-hexano	1.3852	2.0272
7	n-heptano	1.4732	2.3263
8	n-octano	1.5738	2.6252
10	n-decano	1.7714	3.2235
12	n-dodecano	1.9710	3.8220
16	n-hexadecano	2.3661	5.0191
30	n-triacontano	3.6838	9.2083

Tabla 6.5: Parámetros necesarios para la evaluación de la ecuación de estado mediante la Teoría Modificada de Wertheim para los modelos de alcano WCA. α^{RCPE} es el parámetro de no-esfericidad estimado mediante el método del Radio de Curvatura del Paralelepípedo Efectivo, de acuerdo a la ecuación 6.18 y \mathcal{V} es el volumen molecular medio, en unidades del diámetro efectivo.

resultados del correspondiente modelo WCA, obtenidos mediante el método de Dinámica Molecular (Padilla y Vega, 1995). Como queda patente, la ecuación de estado de ambos modelos es realmente parecida, tanto para el n-hexano, como para el n-heptano y el n-octano, aunque se aprecien valores algo más altos del factor de compresibilidad para el modelo WCA.

6.3.3 Resultados para alcanos lineales

En el apartado anterior hemos mostrado que el modelo de alcano WCA puede ser descrito efectivamente mediante un modelo de alcano de esferas duras con diámetro apropiado. Por otro lado, hemos visto también que la ecuación MW proporciona una buena descripción del modelo de alcano HS. En consecuencia, no podemos sino esperar que la ecuación MW proporcione también una descripción adecuada para el modelo WCA. En virtud de esta correspondencia, podemos aprovechar los datos de simulación del modelo WCA para hacer más comprobaciones al respecto de las prestaciones de la ecuación MW.

Con este fin, es preciso evaluar previamente los valores de no-esfericidad y volumen que determinan la ecuación de estado del modelo. El procedimiento que adoptamos consiste en hacer un muestreo de Monte Carlo de la población conformacional del modelo WCA, utilizando para ello el método de reptación. A cada uno de los confórmeros de la muestra, le hacemos corresponder entonces un confórmero efectivo, en el que las interacciones WCA se sustituyen por interacciones de esfera dura, con diámetro determinado de acuerdo al procedimiento de Barker-Henderson. Una vez hecho esta correspondencia entre el confórmero WCA y el confórmero HS, calculamos los valores de α y \mathcal{V} del confórmero efectivo, tal y como lo hiciéramos en la sección anterior para

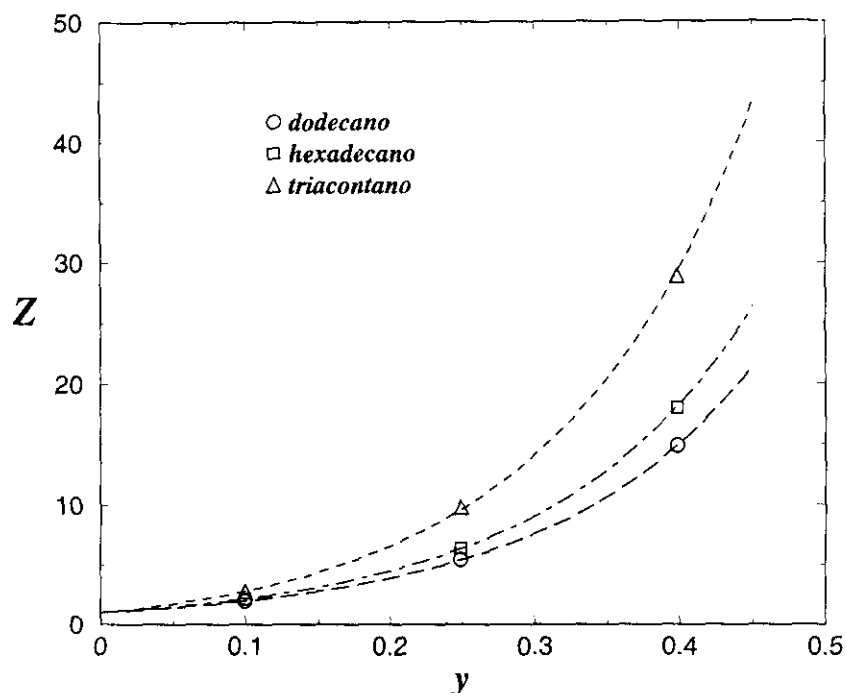


Figura 6.5: Ecuación de estado a $T = 366.88$ K para distintos alcanos descritos mediante el modelo WCA. Los símbolos son resultados de Dinámica Molecular (Vega *et al.*, 1996), mientras que las líneas son las predicciones de la Ecuación Modificada de Wertheim. La fracción de empaquetado del fluido WCA se determina utilizando el volumen molecular del fluido efectivo de esferas duras.

un cónformero de esferas duras cualquiera. En otras palabras, determinamos α y \mathcal{V} tal y como lo hicieramos para el modelo de alcano de esferas duras, pero con la diferencia de que el muestreo conformacional se hace sobre las conformaciones del sistema WCA que pretendemos describir. De esta forma garantizamos que \mathcal{V} y sobre todo α son compatibles con la estructura intramolecular de nuestro modelo.

En la tabla 6.5 mostramos los valores obtenidos para α y \mathcal{V} de una serie de alcanos descritos mediante el modelo WCA. Comparando los resultados obtenidos para el n-hexano, n-heptano y n-octano con los que obtuviéramos para el modelo de esferas duras, resulta evidente que el muestreo conformacional con interacciones WCA a penas difiere del que resulta de emplear interacciones de cuerpo duro.

En la figura 6.5, mostramos la ecuación de estado de modelos WCA del n-dodecano ($C_{12}H_{26}$), del n-hexadecano ($C_{16}H_{34}$) y del n-triacontano ($C_{30}H_{62}$), determinada mediante simulaciones de Dinámica Molecular (Vega, MacDowell y Padilla, 1996). Estos datos de simulación se comparan con las predicciones de la ecuación MW, utilizando los

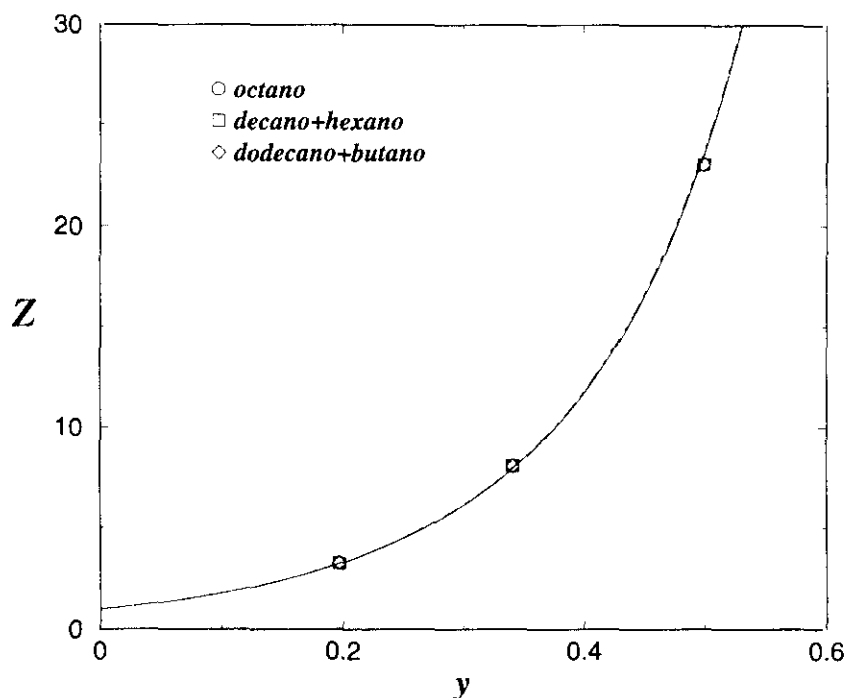


Figura 6.6: Ecuación de estado a $T = 366.88$ K para mezclas binarias equimolares de alcanos, descritos mediante el modelo WCA. Los símbolos son resultados de Dinámica Molecular (Vega *et al.*, 1996), mientras que las líneas son las predicciones de la Ecuación Modificada de Wertheim. La fracción de empaquetado del fluido WCA se determina utilizando el volumen del fluido efectivo de esferas duras.

valores de α y \mathcal{V} de la tabla 6.5. La figura muestra claramente que la ecuación de estado MW proporciona excelentes resultados para la ecuación de estado de alcano lineales de hasta 30 átomos de carbono, sin que haya indicios aparentes de que la calidad de los resultados se vea mermada por el aumento de la longitud de las cadenas.

6.3.4 Resultados para mezclas binarias de alcanos lineales

En este breve apartado mostraremos que la Ecuación de Wertheim Modificada puede extenderse fácilmente para describir la termodinámica de mezclas binarias de alcanos. Con este fin, consideramos la teoría de un fluido de Van der Waals, según la cual la ecuación de estado de la mezcla binaria se puede describir efectivamente mediante la ecuación de estado de un fluido puro con parámetros efectivos apropiados.

En concordancia con esta idea, utilizamos la ecuación 6.16 para describir la ecuación de estado de mezclas binarias, sustituyendo el α y el \mathcal{V} de un fluido puro por los corres-

pondientes α_{mix} y \mathcal{V}_{mix} de la mezcla. Estos parámetros los determinamos a partir de los parámetros de las sustancias puras mediante las siguientes reglas de mezcla:

$$\alpha_{\text{mix}} = x_1\alpha_1 + x_2\alpha_2 \quad (6.23)$$

$$\mathcal{V}_{\text{mix}} = x_1\mathcal{V}_1 + x_2\mathcal{V}_2 \quad (6.24)$$

donde x_i , α_i y \mathcal{V}_i representan la fracción molar, el parámetro de no-esfericidad y el volumen molecular de la especie i , respectivamente.

Como mostramos en el capítulo 5, esta regla de mezcla para α_{mix} y \mathcal{V}_{mix} lleva implícita una aproximación para el segundo coeficiente del virial cruzado (Ec. 5.61) que es excelente.

Para comprobar la habilidad de la ecuación MW para describir mezclas de alcanos binarios, vamos a considerar mezclas equimolares de n-decano + n-hexano y de n-dodecano + n-butano. En la figura 6.6, mostramos los resultados obtenidos por Dinámica Molecular para modelos WCA de estas dos mezclas, comparados con las predicciones de la ecuación MW. Los parámetros α_{mix} y \mathcal{V}_{mix} empleados en la ecuación MW se determinan empleando los datos de la tabla 6.5 y las reglas de mezcla enunciadas en las ecuaciones 6.23 y 6.24.

Lo primero que llama la atención al observar esta figura es que los factores de compresibilidad de ambas mezclas son prácticamente indistinguibles, tanto cuando se consideran los datos pseudo-experimentales de simulación como cuando se consideran las predicciones de la ecuación MW. El motivo de esta similitud está basado en la falta de sensibilidad de la ecuación de estado a la polidispersidad, ya que, como muestra un sencillo cálculo, ambas mezclas tienen un número medio de centros de interacción igual a ocho.

La observación de que el comportamiento de las mezclas de hidrocarburos es similar al de un hidrocarburo puro con número de carbonos igual al número de carbonos medio en la mezcla, data de hace mucho tiempo y es conocida con el nombre de principio de congruencia (). De acuerdo a este principio, la ecuación de estado de las mezclas estudiadas debería ser parecida a la del n-octano, hecho que confirman los resultados de simulación de la figura 6.6, en la que también se incluyen los datos obtenidos para el n-octano.

Aparte de ilustrar el principio de congruencia, la figura 6.6 muestra, una vez más, que la ecuación MW proporciona muy buenos resultados, y no sólo predice la insensibilidad de la ecuación de estado con la polidispersidad a nivel cualitativo, sino que muestra además un acuerdo cuantitativo excelente.

ℓ_0/d	α^{exct}	α^{RCPE}	\mathcal{V}/d^3
0.4	1.932	2.044(2)	4.8311(4)
0.6	2.741	3.040(2)	6.7439(1)
0.8	3.86	4.165(6)	7.93799(1)
1.0	5.65	5.910(3)	8.37758

Tabla 6.6: Parámetro de no-esfericidad y volumen molecular para modelos con distinta longitud de enlace. α^{exct} es el parámetro de no-esfericidad exacto, evaluado a partir del segundo coeficiente del virial determinado numéricamente. α^{RCPE} es el parámetro de no-esfericidad estimado mediante el método del Radio de Curvatura del Paralelepípedo Efectivo, de acuerdo a la ecuación 6.18. \mathcal{V} es el volumen molecular medio en unidades del diámetro de esfera dura.

6.4 Variación de la ecuación de estado con la longitud de enlace

6.4.1 Discrepancia entre la Ecuación de Wertheim y la Ecuación de Wertheim Modificada

En los dos apartados anteriores, hemos mostrado que la Ecuación de Wertheim Modificada da muy buenos resultados para modelos de alcanos lineales de hasta 30 átomos de carbono, así como para isómeros ramificados del hexano, heptano y octano. Se trata, en definitiva, de una ecuación de estado muy útil para describir el comportamiento termodinámico de modelos que pueden servir como sistema de referencia en una teoría de perturbaciones para alcanos.

En este apartado vamos a estudiar la capacidad de la Ecuación de Wertheim Modificada para predecir la ecuación de estado de otros modelos, distintos, que no correspondan a las características de los alcanos. Con este fin, estudiaremos la ecuación de estado de modelos en los que la longitud de enlace reducida, $\ell^* = \ell_0/d$ varía desde $\ell^* = 0.4$, que es un valor parecido al que le correspondería a un alcano, a $\ell^* = 1$, que es el que le corresponde a un modelo idealizado de esferas tangentes.

Antes de presentar los resultados, sin embargo, vamos a mostrar que la Ecuación de Wertheim Modificada no reproduce los resultados de la Ecuación de Wertheim en el límite de esferas tangentes, característica que, en virtud de los buenos resultados de la Ecuación de Wertheim para estos modelos, sería deseable.

Con este fin, recordamos que la Ecuación de Wertheim Modificada se obtiene a partir de la Ecuación de Wertheim con tan solo sustituir el número de esferas tangentes por un número de esferas tangentes efectivas dado por la siguiente expresión:

$$n_{\text{ef}} = 2\alpha - 1 \quad (6.25)$$

donde α es, a su vez, una función del segundo coeficiente del virial, dada por:

$$\alpha = \frac{1}{3}(B_2/\mathcal{V} - 1) \quad (6.26)$$

Si la Ecuación Modificada fuese igual que la Ecuación de Wertheim para un modelo de esferas tangentes, sería necesario que n_{ef} , el número de esferas tangentes efectivas, fuese, en este límite, igual al propio número de esferas que componen el modelo. Utilizando las ecuaciones anteriores, es fácil comprobar que tal condición se cumpliría si el segundo coeficiente del virial de un modelo de esferas tangentes viniese dado por la siguiente ecuación:

$$B_2/\mathcal{V} = \frac{3}{2}n + \frac{5}{2} \quad (6.27)$$

Sin embargo, el segundo coeficiente del virial de un modelo de esferas tangentes dista mucho de seguir esta sencilla relación. Por ejemplo, para el Modelo de Rosario Discretizado que empleamos en el capítulo 5, en el que las esferas son tangentes, la tabla 5.6 muestra que el valor de B_2/\mathcal{V} para moléculas con 10, 30 y 60 monómeros es de 12.55, 24.8 y 39.5, respectivamente, mientras que de acuerdo a la ecuación 6.27, B_2/\mathcal{V} es 17.5, 47.5 y 92.5, respectivamente. De hecho, utilizando los datos de la tabla 5.6, se puede mostrar que la Ecuación de Wertheim Modificada predice un número de esferas tangentes efectivas de 6.7, 14.9 y 24.7 para el modelo de rosario discretizado con 10, 30 y 60 monómeros tangentes, respectivamente. De acuerdo a estas observaciones, queda claro que la Ecuación de Wertheim Modificada no reproduce las predicciones de la ecuación de Wertheim para modelos de esferas tangentes, sino que predice valores del factor de compresibilidad considerablemente más bajos.

6.4.2 Resultados

En este apartado, vamos a considerar varios modelos en los que fijamos el ángulo de enlace y el potencial torsional, pero variamos el valor de la relación ℓ_0/d . Esto nos permitirá estudiar el efecto de la longitud de enlace sobre la ecuación de estado. Consideramos, pues, un modelo de esferas duras, similar al que utilizamos en el apartado 6.2, pero con la diferencia de que, en lugar de utilizar un potencial torsional de tipo Ryckaert-Bellemans, permitimos una rotación libre en torno a los ejes torsionales. El ángulo de enlace se fija, en todos los casos, al valor del ángulo tetrahédrico, $\theta_0 = 109.47^\circ$, mientras que la longitud de enlace, vale, según el modelo considerado, $\ell^* = 0.4, 0.6, 0.8$ y 1. En cuanto al tamaño de las moléculas, vamos a considerar cadenas lineales formadas por 16 monómeros.

En la tabla 6.6, mostramos los parámetros de α y \mathcal{V} de los distintos modelos. Estos parámetros han sido obtenidos utilizando el procedimiento de muestreo de Monte Carlo, complementado con un método de pivoteo para la generación de conformaciones tentativas.

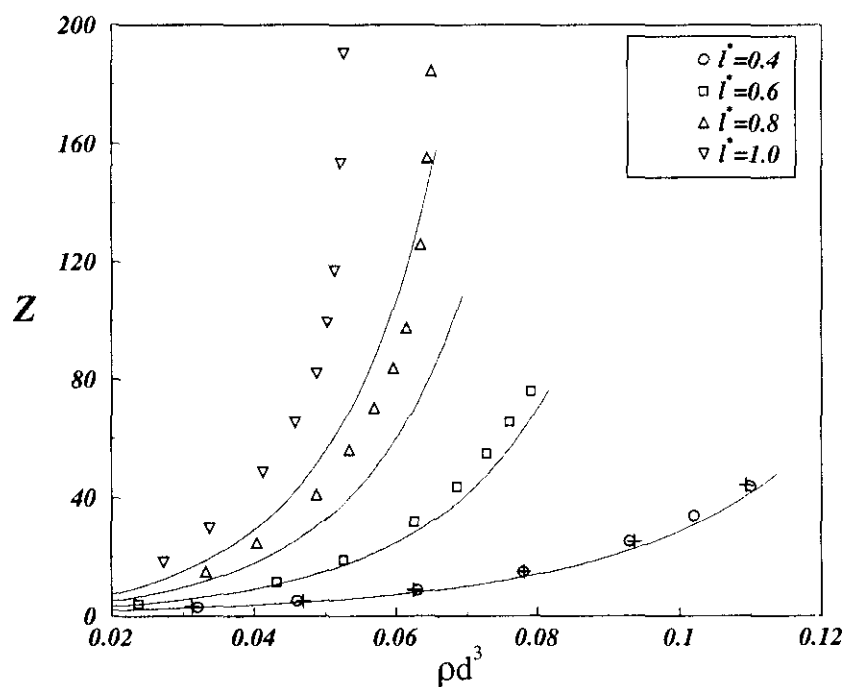


Figura 6.7: Factor de compresibilidad para modelos lineales de 16 eslabones y distinta longitud de enlace. Los símbolos vacíos son datos de simulación de Monte Carlo obtenidos en esta tesis, mientras que las cruces son datos de Dinámica Molecular obtenidos por Yethiraj (1995) y las líneas son las predicciones de la Ecuación de Wertheim Modificada.

En la figura 6.7, mostramos la comparación entre los resultados teóricos y los de simulación. Los resultados de simulación han sido obtenidos mediante el programa de Monte Carlo NpT con sesgo configuracional elaborado en el marco de esta tesis, mientras que los resultados teóricos se calculan sustituyendo los parámetros α^{RCPE^*} y \mathcal{V} de la tabla 6.6 en la Ecuación de Wertheim Modificada (Ec.6.16). Obsérvese que, al contrario que en las ocasiones anteriores, el factor de compresibilidad se representa en términos de la densidad, en lugar de en términos de la fracción de empaquetado. El motivo es que si se expresasen en términos de la fracción de empaquetado, el cambio de escala no permitiría distinguir unos resultados de otros con tanta claridad.

Dicho esto, concentremonos ahora en la comparación de la Ecuación de Wertheim Modificada con los resultados de simulación. En la figura se aprecia, como cabría esperar, que las predicciones teóricas son bastante buenas para el modelo con longitud de enlace $\ell^* = 0.4$, que es relativamente parecido al modelo de alcanos de esfera dura que consideramos anteriormente. En otro orden de cosas, se observa también que los resultados de simulación Monte Carlo (cuadrados) muestran un perfecto acuerdo con los datos de simulación por Dinámica Molecular (cruces) de Yethiraj (1995), datos que han sido empleados, junto con otros muchos, (Malanoski y Monson, 1999; Almarza, 1992; Abascal y Bresme, 1992), para comprobar el buen funcionamiento del programa. Volviendo a la comparación de las predicciones teóricas con los resultados de simulación, podemos ver que la Ecuación de Wertheim Modificada proporciona también resultados razonables para el modelo con longitud de enlace $\ell^* = 0.6$, aunque, como salta a la vista, los resultados no son de la misma calidad que para el modelo con $\ell^* = 0.4$. Cuando pasamos a considerar modelos con longitudes de enlace superiores, por el contrario, observamos que la ecuación MW predice factores de compresibilidad mucho más bajos que los obtenidos por simulación, y tanto más cuanto mayor es la longitud de enlace. Claramente, esto es así para los modelos con $\ell^* = 0.8$ y $\ell^* = 1$.

Realmente, la discrepancia obtenida para los modelos con más grandes longitudes de enlace refleja una deficiencia fundamental de la Ecuación de Wertheim Modificada. El problema es que esta teoría predice un factor de compresibilidad que depende linealmente de α , lo que implica, para grados de polimerización suficientemente grandes, un factor de compresibilidad que escala como $\approx n^{0.8}$ (ver capítulo 5). Por el contrario, actualmente existe cierto consenso en que, al menos para cadenas largas, Z debe depender linealmente del grado de polimerización (Zhou, Smith y Hall, 1995b). De hecho, esta es la dependencia original de la Ecuación de Wertheim, así como de la Ecuación Generalizada de Flory propuesta por Honnell y Hall (1989). Así pues, es de esperar que incluso para modelos de alcanos, la Ecuación de Wertheim Modificada comience a subestimar el factor de compresibilidad para grados de polimerización suficientemente grandes.

Por otro lado, a más bajas densidades es de esperar que la Ecuación de Wertheim Modificada proporcione buenos resultados, ya que, si el parámetro de no-esfericidad se determina apropiadamente, la ecuación contiene, por construcción, el segundo coeficien-

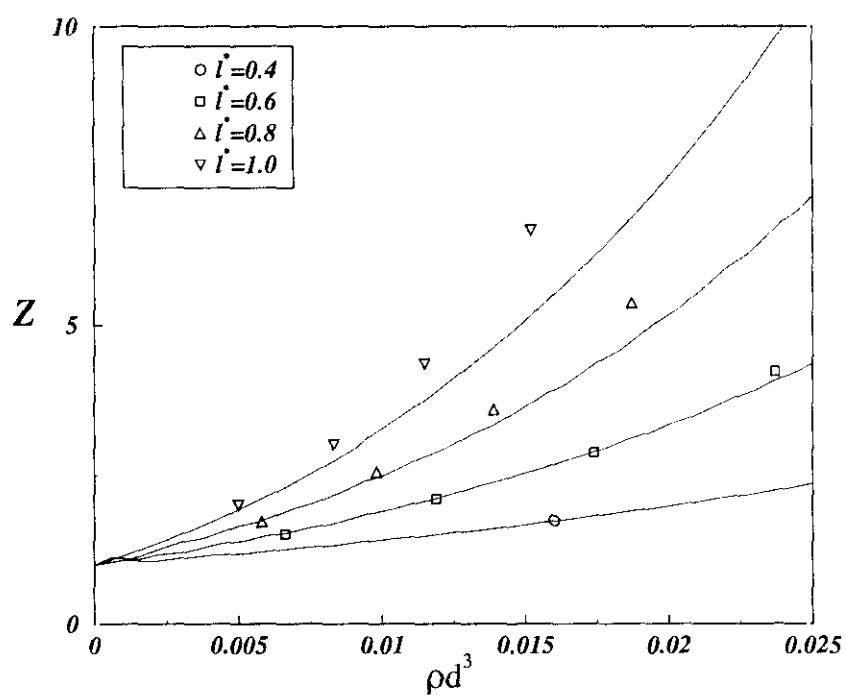


Figura 6.8: Factor de compresibilidad para modelos lineales de 16 eslabones y distinta longitud de enlace. Datos a baja densidad.

te del virial exacto. Así pues, aun para distancias de enlace grandes, la Ecuación de Wertheim Modificada debería proporcionar buenos resultados si la densidad es suficientemente baja. Para mostrar esto, presentamos la figura 6.8, donde se comparan datos de simulación con las predicciones teóricas a bajas densidades. Como se puede observar, el acuerdo es mejor que el obtenido para altas densidades en todos los casos. Esto se puede apreciar especialmente para el caso de $\ell^* = 0.6$, en el que la línea continua, que representa las predicciones teóricas, coincide plenamente con los símbolos (cuadrados). Para las mayores longitudes de enlace, $\ell^* = 0.6$ y $\ell^* = 1$, el acuerdo también mejora con relación a los datos de alta densidad, aunque, desgraciadamente, el margen de aplicabilidad de la ecuación se hace tanto más pequeño cuanto mayor es la longitud de enlace.

6.5 Resumen

En este capítulo hemos considerado una manera empírica de extender la Ecuación de Wertheim para poder considerar modelos moleculares formados por esferas solapantes. En particular, nos hemos centrado en la habilidad de la Ecuación de Wertheim Modificada para describir la termodinámica de modelos de alcanos con interacciones repulsivas. Con este fin, hemos comparado las predicciones de la teoría con datos de simulación para modelos de alcanos formados por centros de interacción con potencial de tipo esfera dura y WCA. La comparación con datos de simulación de Monte Carlo, obtenidos mediante un programa de simulación creado en el marco de esta tesis, nos ha permitido mostrar que la ecuación MW describe con gran precisión la ecuación de estado de los isómeros del hexano, heptano y octano, tanto lineales como ramificados. La comparación con datos de simulación de Dinámica Molecular para modelos de alcanos WCA, nos ha permitido comprobar que la ecuación MW proporciona también una buena descripción de la termodinámica de alcanos lineales de hasta 30 átomos de carbono, así como de sus mezclas binarias. Así mismo, la comparación de los datos de simulación de los modelos de alcano de esferas duras con modelos de alcanos con centros tipo WCA, nos ha permitido comprobar que la correspondencia entre uno y otro modelo se puede realizar sustituyendo los centros de interacción tipo WCA mediante centros de interacción de esfera dura con diámetro dado mediante el procedimiento de Barker-Henderson. Finalmente, hemos visto que las predicciones de la ecuación MW se deterioran a medida que aumenta la distancia de enlace de los modelos bajo consideración, hasta el caso límite de modelos formados por esferas duras tangentes, en las que la ecuación es manifiestamente inadecuada.

Capítulo 7

Equilibrio líquido-vapor de alcanos lineales y ramificados

Introducción

En el capítulo 2, apartado 2.3, formulamos una expresión general para la energía libre de moléculas flexibles. Seguidamente, mostramos que esta expresión se podía simplificar, apelando a la Aproximación de Isómeros Rotacionales, que describimos en el apartado 2.4. En el capítulo siguiente, mostramos que, de acuerdo a la Teoría Clásica de Perturbaciones, apartado 3.1 la contribución residual a la energía libre se podía descomponer en un término asociado a las interacciones repulsivas y en otro asociado a las interacciones atractivas. Así mismo, apartado 3.2, mostramos cómo utilizar los resultados de la Teoría de Asociación de Wertheim para abordar el problema de la termodinámica de moléculas flexibles. En el capítulo 6, propusimos un procedimiento para extender la Ecuación de Wertheim, válida para cadenas de esferas duras tangentes, a modelos realistas de alcanos repulsivos, y comprobamos que la ecuación propuesta proporcionaba una excelente descripción de la termodinámica de estos fluidos. El inconveniente de esta ecuación, la necesidad de conocer el segundo coeficiente del virial del modelo, lo resolvimos en el capítulo 5, presentando un método empírico poco costoso que permite estimar dichos coeficientes con gran precisión.

Con todo este bagaje a cuestas, no nos queda más que evaluar el término perturbativo asociado a las interacciones atractivas para conseguir nuestro propósito: una teoría de perturbaciones capaz de describir las características más sobresalientes de la serie homóloga de los alcanos.

Al contrario de lo que se podría pensar, los alcanos presentan una fenomenología rica y variada que se ha ido desentrañando poco a poco y que ha supuesto, en varias ocasiones, un desafío a los conocimientos de la época. Destaca, por ejemplo, el descubrimiento de la inmiscibilidad líquido-líquido en mezclas binarias de alcanos de muy distinto peso

molecular, que mandó al traste la generalidad de uno de los postulados más elementales de la química tradicional, —avalado nada más y nada menos que por la teoría de Flory-Huggins—, según el cual una sustancia se puede disolver siempre en otra sustancia semejante.

Pero no es éste un simple ejemplo aislado. A estas alturas, los alcanos presentan sorpresas que han permanecido hasta recientemente, ajenas al escrutinio de los más avezados científicos experimentales. La idea generalizada hasta hace poco más de una década era que la densidad crítica de los *n*-alcanos alcanzaba un valor constante, independiente del peso molecular, idea que estaba contrastada con datos experimentales. Sin embargo, la medición de la densidad crítica presenta la dificultad de que el punto crítico de los alcanos de peso molecular superior al decano está por encima de la temperatura donde comienza su descomposición térmica. Anselme, Gude y Teja (1990) mostraron, mediante mediciones muy precisas, que la densidad crítica de los *n*-alcanos alcanza un valor máximo en torno al hexano y que luego empieza a disminuir gradualmente, sin que se aprecie una disminución de esta tendencia. Desde entonces, este comportamiento ha sido corroborado por medidas experimentales adicionales (Nikitin, Pavlov y Bessonova, 1994; Nikitin, Pavlov y Skripov, 1996), así como por simulaciones en el Colectivo de Gibbs (Siepmann *et al.*, 1993; Smit *et al.*, 1995).

Por otro lado, el comportamiento del punto crítico de alcanos ramificados también presenta aspectos intrigantes. Generalmente, los isómeros ramificados de una familia de alcanos suelen tener una temperatura crítica inferior a su homólogo lineal, observación que se recoge en varios libros de texto y que se atribuye a una disminución en las correlaciones entre moléculas ramificadas, como consecuencia de impedimentos estéricos (Atkins y Beran, 1992; Morrison y Boyd, 1987). Sin embargo, a partir de la familia de isómeros del heptano, aparecen alcanos ramificados con una temperatura crítica superior a la del correspondiente *n*-alcano. Así pues, en el caso de los isómeros del heptano, el 3-etilpentano tiene una temperatura crítica superior al *n*-heptano; mientras que en el caso de los isómeros del octano, son ya tres, el 3-etil-3-metilpentano, el 2,3,3-trimetilpentano y el 3,4-dimetilhexano los isómeros ramificados con temperaturas críticas superiores al *n*-octano. Estas y otras observaciones desafían cualquier interpretación simplista en términos del número o el tipo de ramas del alcano. Así pues, el 2,3,3-trimetilpentano tiene una temperatura crítica que es 5° C superior a la del *n*-octano, mientras que la del 2,2,3-trimetilpentano y el 2,2,4-trimetilpentano son 5° C y 25° C más bajas, respectivamente.

Con estos ejemplos esperamos haber mostrado el reto teórico que supone la descripción de las propiedades críticas aun de alcanos de peso molecular relativamente bajo. De hecho, apenas hay en la actualidad alguna teoría que pretenda describir el comportamiento de los alcanos en términos de un potencial realista, sin más parámetros ajustables que los propios parámetros del modelo de potencial.

Uno de los escasos intentos en esta dirección es el de Enciso *et al.* (1989b), que han formulado una teoría autoconsistente para el *n*-butano. Otros enfoques, basados en el

modelo de potencial de Kihara, no son del todo satisfactorios, ya que, aunque puedan proporcionar resultados relativamente buenos, no abordan el problema conceptual de la flexibilidad molecular (Pavlicek y Boublik, 1992; Pavlicek, Aim y Boublik, 1995; Williamson y Guevara, 1999). Desde un punto de vista ingenieril, los resultados más interesantes provienen probablemente de distintos tratamientos basados en la Teoría de Wertheim. Sin embargo, estos tratamientos son de carácter empírico y no pueden responder a la pregunta de cuál es el efecto de los distintos parámetros del modelo en la ecuación de estado.

En este capítulo proponemos una ecuación de estado para alcanos basada en primeros principios. Es decir, una teoría que requiere, como única información, los parámetros de potencial del modelo cuya ecuación de estado pretende describir.

En la sección siguiente formulamos la teoría, describimos su implementación y presentamos expresiones cuasi-analíticas que permiten comprender el efecto de los parámetros del potencial en las propiedades críticas. En la sección siguiente, empleamos un juego de parámetros de potencial propuesto recientemente para describir las propiedades de alcanos lineales y ramificados. Este modelo no resulta del todo satisfactorio para nuestros propósitos, por lo que proponemos uno alternativo en la siguiente sección.

7.1 Una teoría de campo medio para alcanos

En esta sección presentamos una teoría de perturbaciones de campo medio aplicada al problema del equilibrio líquido-vapor de alcanos lineales y ramificados.

En el primer apartado formulamos la teoría. Partiendo de la expresión rigurosa para la energía libre que presentamos en 2.4, vamos simplificando el problema e introduciendo aproximaciones físicamente razonables hasta alcanzar una ecuación de estado sencilla pero de gran generalidad. A pesar de la sencillez de la expresión final, la teoría exige el conocimiento de ciertos parámetros característicos de cada molécula, que se deben calcular numéricamente. En el apartado 7.1.2 explicamos los detalles técnicos necesarios para realizar estos cálculos. Una vez conocido el valor preciso de los parámetros, la ecuación de estado resultante es de tipo Van der Waals. Esto nos ha permitido obtener expresiones cuasi-analíticas que ilustran claramente el efecto de los distintos parámetros moleculares en el valor de sus propiedades críticas, asunto que tratamos en el apartado 7.1.3.

7.1.1 Formulación de la teoría

La energía libre

Como ya vimos en el apartado 2.4, la energía libre de un fluido de moléculas flexibles en la aproximación RIS se puede expresar del modo siguiente:

$$A(\mathbf{X}^{eq}) = A_{gi} + A_{intra}(\mathbf{X}^{eq}) + A_{res}(\mathbf{X}^{eq}) \quad (7.1)$$

donde \mathbf{X}^{eq} es el vector que especifica la probabilidad con la que se encuentra cada uno de los conformeros de la molécula en el equilibrio. En el límite de baja densidad, se pueden ignorar las interacciones intermoleculares y la población conformacional viene dada por la distribución de Boltzman:

$$x_i^{eq} = e^{-\beta U_i^{intra}} / \sum e^{-\beta U_i^{intra}} \quad (7.2)$$

A densidades no nulas, por el contrario, las fuerzas intermoleculares pueden condicionar la estructura intramolecular, y la población conformacional se determina extremalizando la expresión de la energía libre de acuerdo al siguiente sistema de ecuaciones (Vega *et al.*, 1994):

$$\begin{cases} \frac{dA}{d\mathbf{X}^{eq}} = 0 \\ \sum x_i = 1 \end{cases} \quad (7.3)$$

Consideremos a continuación los distintos términos de la energía libre uno a uno.

La contribución de gas ideal es:

$$A_{gi}/Nk_B T = \ln \rho \Lambda^3 - 1 \quad (7.4)$$

donde ρ es el número de moléculas por unidad de volumen, mientras que Λ hace las veces de longitud de onda térmica molecular y depende nada más que de la temperatura y de ciertos parámetros moleculares, tales como la longitud y ángulo de enlace, la masa de los átomos y las constantes de fuerza (ver Ec. 2.59).

La contribución intramolecular surge al considerar el efecto de los grados de libertad blandos de cada molécula por separado en la integral de configuración:

$$A_{intra}/Nk_B T = \beta \sum x_i^{eq} U_i^{intra} + \sum x_i^{eq} \ln x_i^{eq} \quad (7.5)$$

Donde x_i^{eq} y U_i^{intra} son la probabilidad y la energía intramolecular del conformero i , respectivamente.

En cuanto a la contribución residual, que resulta de las interacciones intermoleculares, vamos a considerar que se puede expresar como un desarrollo perturbativo truncado en primer orden:

$$A_{res}(\mathbf{X}^{eq}) = A_0(\mathbf{X}^{eq}) + A_1(\mathbf{X}^{eq}) \quad (7.6)$$

donde A_0 es la energía libre del sistema de referencia y A_1 la contribución perturbativa de primer orden

Teoría de perturbaciones

División del Hamiltoniano en un término de referencia y otro perturbativo

Para poder presentar expresiones explícitas para los términos A_0 y A_1 , necesitaremos realizar primero una descomposición del potencial del sistema, que supondremos que tiene la forma general descrita en el apartado 2.1.

En particular, consideramos que la energía total se puede dividir en una contribución intramolecular y otra intermolecular:

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}^{intra} + \mathcal{U}^{inter} \quad (7.7)$$

donde \mathcal{U}^{intra} es la suma de las contribuciones intramoleculares de cada molécula, U_i^{intra} , mientras que \mathcal{U}^{inter} es una suma de contribuciones pares:

$$\mathcal{U}^{inter} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij}^{inter} \quad (7.8)$$

Los términos U_{ij}^{inter} se obtienen, a su vez, como una suma sobre todos los centros de interacción de tipo Lennard-Jones de las moléculas i y j :

$$U_{ij}^{inter} = \sum_k \sum_l u_{LJ}(kl) \quad (7.9)$$

A continuación, dividimos el potencial Lennard-Jones de acuerdo a la descomposición perturbativa de Weeks-Chandler-Andersen (WCA), de tal modo que cada una de las interacciones intermoleculares entre un par de centros de interacción se pueden descomponer en dos contribuciones por separado:

$$u_{LJ}(kl) = u_0^{kl} + u_1^{kl} \quad (7.10)$$

donde u_0^{kl} es un potencial de referencia WCA, que incluye las contribuciones repulsivas:

$$u_0^{kl}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{kl} \left[\left(\frac{\sigma_{kl}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{kl}}{r} \right)^6 \right] + \epsilon_{kl} & r \leq 2^{1/6} \sigma_{kl} \\ 0 & r > 2^{1/6} \sigma_{kl} \end{cases} \quad (7.11)$$

mientras que u_1^{kl} es un potencial de perturbación que contiene las interacciones atractivas del potencial:

$$u_1^{kl}(r) = \begin{cases} -\epsilon_{kl} & r \leq 2^{1/6} \sigma_{kl} \\ 4\epsilon_{kl} \left[\left(\frac{\sigma_{kl}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{kl}}{r} \right)^6 \right] + \epsilon_{kl} & r > 2^{1/6} \sigma_{kl} \end{cases} \quad (7.12)$$

Obsérvese que la descomposición WCA la hemos realizado únicamente sobre las interacciones intermoleculares. En consecuencia, el sistema de referencia contiene todas las contribuciones intramoleculares del sistema original, además de la parte repulsiva de

las interacciones intermoleculares. Así pues, el Hamiltoniano completo del sistema de referencia se escribe como:

$$\mathcal{U}_0 = \mathcal{U}^{intra} + \mathcal{U}_0^{inter} \quad (7.13)$$

Siendo \mathcal{U}_0^{inter} la suma de contribuciones repulsivas intermoleculares del sistema original. Al contrario, el potencial de perturbación viene dado por la suma de contribuciones atractivas intermoleculares.

$$\mathcal{U}_1 = \mathcal{U}_1^{inter} \quad (7.14)$$

Esta división garantiza que la población conformacional del sistema de referencia es igual a la del sistema original en el límite de baja densidad.

Termodinámica del sistema de referencia Para determinar A_0 , necesitaríamos conocer una expresión para la energía libre residual del sistema de referencia tipo WCA que acabamos de describir. Aunque en rigor no disponemos actualmente de tal expresión, en el capítulo 6, apartado 6.3.2, mostramos que la termodinámica del sistema WCA se podía hacer corresponder con la de un sistema con centros de interacción sustituidos por esferas duras, para lo cual la ecuación MW proporciona excelentes resultados. En consecuencia, proponemos describir el sistema de referencia mediante la expresión para la energía libre de la ecuación MW, que es:

$$A_0/Nk_B T = (2\alpha - 1) \ln \frac{2(1-y)^3}{2-y} - (2\alpha - 2) \frac{1+y-y^2/2}{(1-y)(1-y/2)} \quad (7.15)$$

donde los parámetros moleculares α y \mathcal{V} se obtienen como un promedio sobre la población conformacional del sistema original:

$$\alpha = \sum \alpha_i x_i^{eq} \quad (7.16)$$

$$\mathcal{V} = \sum \mathcal{V}_i x_i^{eq} \quad (7.17)$$

Un detalle importante que hay que tener en cuenta es que la correspondencia entre el sistema de referencia WCA y el sistema efectivo con centros de interacción tipo esfera dura no es en este caso tan sencilla como lo fuera en el capítulo 6. El motivo es que el modelo que se utilizó en aquel capítulo tenía centros de interacción de un solo tipo, caracterizados por un único parámetro de energía, ϵ . En consecuencia, calculábamos el diámetro duro como:

$$d = d_{BH}(k_B T/\epsilon) \quad (7.18)$$

siendo $d_{BH}(x)$ la función diámetro-duro de Barker y Henderson. En este caso, sin embargo, tenemos cuatro tipos de centros de interacción distintos — CH_3 , CH_2 , CH y C — y por lo tanto, 16 tipos distintos de parámetros de energía Lennard-Jones. En tales circunstancias, no resulta evidente qué parámetro utilizar para reducir la temperatura. La solución que hemos adoptado consiste en reducir la temperatura mediante un parámetro que corresponde a la interacción de un centro con el centro de interacción promedio de la molécula. Dentro del marco de la regla de Lorentz-Berthelot, esto quiere decir que reducimos la temperatura del centro de interacción k de acuerdo a la ecuación:

$$\zeta_k = \sqrt{\epsilon_k \bar{\epsilon}} \quad (7.19)$$

donde $\bar{\epsilon}$ es la energía del centro de interacción “promedio” de la molécula, que se determina como una suma de los parámetros de energía de todos los centros de interacción de la molécula:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{n} \sum_i^n \epsilon_i \quad (7.20)$$

En estas dos últimas ecuaciones, el símbolo ϵ_i indica el parámetro de energía Lennard-Jones asociado a las interacciones entre dos centros de tipo i , por lo que es equivalente a los parámetros ϵ_{ii} empleados en las ecuaciones 7.11 y 7.12.

Una vez evaluada ζ_k , el diámetro duro del centro de interacción k se determina como:

$$d_k = d_{BH}(k_B T / \zeta_k) \quad (7.21)$$

De esta manera, le atribuimos a cada centro de interacción un único diámetro duro, de tal modo que las interacciones cruzadas entre dos centros de interacción están caracterizadas por un diámetro aditivo:

$$d_{kl} = \frac{1}{2}(d_k + d_l) \quad (7.22)$$

Contribución perturbativa a la energía libre De acuerdo a la ecuación 3.15, el término de primer orden en el desarrollo de perturbaciones es:

$$A_1 / N k_B T = \frac{1}{2} \beta \rho \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \int u_1^{kl}(r) g_{0,kl}(r, \mathbf{X}^{eq}) 4\pi r^2 dr \quad (7.23)$$

Donde las sumatorias se extienden sobre todos los centros de interacción de un par de moléculas, mientras que g_0 se interpreta como la función de correlación entre los centros k, l del sistema de referencia, evaluada a la composición \mathbf{X}^{eq} .

Aproximación de orden cero para la variación de la población conformacional con la densidad

Sustituyendo las ecuaciones 7.6, 7.5 y 7.4 en la ecuación 7.1, obtenemos, al igual que en las teorías de funcionales de la densidad, una expresión variacional para la energía libre, en la que la población conformacional se determina de modo autoconsistente. Una expresión similar, pero sin la complicación del término perturbativo, ha sido empleada con anterioridad para estudiar el equilibrio conformacional de modelos repulsivos de alcanos (Vega *et al.*, 1994; Padilla y Vega, 1995).

En la práctica, la resolución del problema variacional que formulamos aquí resulta muy difícil y costosa. Afortunadamente, para los alcanos de bajo peso molecular que vamos a estudiar en este capítulo, la población conformacional cambia solo ligeramente con la densidad (Almarza *et al.*, 1992). De hecho, recientes estudios de simulación han mostrado que la población conformacional de la fase vapor de modelos de octano apenas presenta diferencias apreciables con respecto a la correspondiente población en fase líquida Martin y Siepmann (1998). En consecuencia, podemos suponer que la población conformacional a una temperatura es independiente de la densidad, e igual a la que correspondería a densidad nula, de tal modo que las fracciones molares de cada uno de los conformeros se pueden determinar tal y como se indica en la ecuación 7.2.

Aproximación de campo medio para el término perturbativo

Aunque la aproximación concerniente a los cambios conformacionales supone una simplificación notable, resulta deseable realizar aproximaciones adicionales que permitan evaluar el término perturbativo de un modo sencillo. En principio, dicho término se podría determinar calculando las funciones de correlación mediante alguna de las ecuaciones integrales existentes, como por ejemplo la ecuación RISM. Sin embargo, la resolución de ecuaciones integrales supone un esfuerzo muy costoso que está más allá de nuestras intenciones. Con el fin de proponer aquí una teoría fácilmente manejable, vamos a recurrir a la clásica aproximación de campo medio de Van der Waals. De acuerdo a esta aproximación, vamos a suponer que las funciones de correlación de la integral 7.23 son independientes de la densidad e iguales a las correspondientes funciones a densidad nula. Bajo esta aproximación, la función de correlación entre dos centros de interacción es:

$$g_{0,kl}(r, \mathbf{X}^{eq}) = g'_{0,kl}(r, \mathbf{X}^{gi}) \quad (7.24)$$

donde g'_0 es la función de correlación del fluido de referencia a densidad nula. Además de esta aproximación de campo medio, suponemos que la estructura del fluido de referencia se puede determinar a partir de un fluido igual pero con los centros de interacción sustituidos por esferas duras de diámetro apropiado.

La gran ventaja de este enfoque es que, por un lado, $g'_{0,kl}$ se puede determinar numéricamente con relativa facilidad, y por otro, que las integrales de la ecuación 7.23

se tornan independientes de la densidad. De este modo, el término perturbativo se vuelve una sencilla función lineal de la densidad, que toma la forma:

$$A_1/Nk_B T = \frac{1}{2}\beta\rho a \sum_k^n \sum_l^n \epsilon_{kl}\sigma_{kl}^3 M_{kl} \quad (7.25)$$

Los factores adimensionales M_{kl} los denominamos factores de Van der Waals, y dan una idea de la intensidad de las correlaciones entre los centros de interacción k y l :

$$M_{kl} = \frac{4\pi \int_{\sigma_{kl}}^{\infty} u_1^{kl}(r) g'_{0,kl}(r, \mathbf{X}^{gi}) r^2 dr}{4\pi \int_{\sigma_{kl}}^{\infty} u_1^{kl}(r) r^2 dr} \quad (7.26)$$

Como se puede ver, los factores M_{kl} vienen expresados en relación a la intensidad de las correlaciones que se producirían en un fluido Lennard-Jones en campo medio. En efecto, si consideramos que $g'_{0,kl}(r) = 1$ para cualquier $r \geq \sigma$, entonces (McQuarrie, 1976):

$$a\epsilon_{kl}\sigma_{kl}^3 = 4\pi \int_{\sigma_{kl}}^{\infty} u_1^{kl}(r) r^2 dr \quad (7.27)$$

Así pues, M_{kl} es una medida de la pérdida de correlación que se produce en los centros de interacción de una molécula poliatómica como consecuencia de los impedimentos estéricos.

En la práctica, nuestro modelo de alcano no tiene más que cuatro tipos de centros de interacción distintos, — CH_3 , CH_2 , CH y C —. Por este motivo, podemos reagrupar los factores de Van der Waals asociados al mismo tipo de interacción en un solo factor de *Van der Waals promedio*. De este modo, si llamamos n_{kl} al número de interacciones entre sitios de tipo k y sitios de tipo l que tiene una molécula, podemos escribir:

$$A_1/Nk_B T = \frac{1}{2}\beta\rho a \sum_k^4 \sum_l^4 n_{kl}\epsilon_{kl}\sigma_{kl}^3 \overline{M}_{kl} \quad (7.28)$$

donde \overline{M}_{kl} es un promedio sobre todos los factores de Van der Waals entre centros de interacción k y l .

Consideremos, por ejemplo, el caso de un par de moléculas de n-octano, que presentan en total $8 \times 8 = 64$ interacciones distintas, hecho éste que refleja la ecuación 7.25. Reagrupando los factores de van der Waals en tres grupos: uno, asociado a las 4 interacciones de tipo $CH_3 - CH_3$; otro, asociado a las 36 interacciones de tipo $CH_2 - CH_2$; y otro, a las 24 interacciones de tipo $CH_3 - CH_2$, la ecuación 7.28 permite transformar la suma sobre 64 centros de la ecuación 7.25 en una suma sobre tres tipos de pares de centros únicamente.

Recapitulación

Antes de pasar al siguiente apartado, en el que consideramos algunos aspectos de la implementación práctica de la teoría, puede resultar conveniente describir aquí de una manera concisa los distintos términos que componen nuestra expresión final para la energía libre, que consta de las siguientes contribuciones:

$$A = A_{gi}(T, \rho) + A_{intra}(T) + A_0^{res}(T, \rho) + A_1^{res}(T, \rho) \quad (7.29)$$

El primer término es la contribución de gas ideal, que viene dada por la ecuación de gas ideal de la ecuación 7.4. El segundo término es la contribución intramolecular, que toma la forma de la ecuación 7.5, con la salvedad de que la población conformacional se toma siempre igual a la que le corresponde al sistema en el límite de baja densidad. En tales circunstancias, A_{intra} es función de la temperatura únicamente y por lo tanto, no tiene efecto alguno sobre el equilibrio líquido-vapor. El tercer término es la contribución residual del sistema de referencia y viene dado de acuerdo a la ecuación 7.15. Los parámetros geométricos necesarios en dicha ecuación son los que le corresponden a un modelo en el que las interacciones intermoleculares, de tipo WCA, son sustituidas por interacciones de esfera dura, caracterizadas por un diámetro duro que se determina de acuerdo a las ecuaciones 7.19 y 7.21. Es importante resaltar, sin embargo, que el sistema de referencia contiene todas las interacciones intramoleculares del sistema original y que, por lo tanto, el promedio conformacional necesario para determinar α y \mathcal{V} se realiza sobre la población conformacional de este último. Finalmente, el último término de la energía libre es la contribución perturbativa a la energía residual, que se determina a partir de la ecuación 7.28.

Juntando todos los términos, e ignorando constantes de la temperatura, la energía libre viene dada por:

$$A/Nk_B T = \ln \rho - 1 + A_0(\rho; \alpha, \mathcal{V})/Nk_B T - \beta \rho a_{vdw} \quad (7.30)$$

mientras que el factor de compresibilidad es:

$$Z = Z_0(\rho; \alpha, \mathcal{V}) - \beta \rho a_{vdw} \quad (7.31)$$

Como se puede observar, la teoría que proponemos es sencillamente una ecuación de estado tipo Van der Waals, donde ahora, la constante de Van der Waals es una suma de contribuciones entre los distintos tipos de centros de interacción de la molécula:

$$a_{vdw} = \frac{1}{2} \alpha \sum_k^4 \sum_l^4 n_{kl} \epsilon_{kl} \sigma_{kl}^3 \bar{M}_{kl} \quad (7.32)$$

7.1.2 Implementación de la teoría

Para poder calcular la energía libre o el factor de compresibilidad de acuerdo a las ecuaciones 7.30 y 7.31, respectivamente, es preciso determinar en primer lugar el valor de los parámetros α , \mathcal{V} y \overline{M}_{kl} . En cuanto a α y \mathcal{V} , se determinan como un promedio sobre la población conformacional del sistema de referencia a densidad nula, que es, como ya vimos, igual a la del sistema original:

$$\alpha = \sum x_i^{g_i} \alpha_i \quad (7.33)$$

$$\mathcal{V} = \sum x_i^{g_i} \mathcal{V}_i \quad (7.34)$$

mientras que $x_i^{g_i}$ viene dada de acuerdo a la ecuación 7.2.

El volumen molecular de cada conformero se determina utilizando el eficiente algoritmo de Dodd y Theodorou (1991), mientras que el correspondiente valor de α_i se determina utilizando el método RCPE que describimos en el apartado 5.1.3. Cada uno de los promedios se evalúa por enumeración exhaustiva para alcanos con menos de 6 grados de libertad torsional, mientras que para alcanos con mas de 6 grados de libertad, se hace un muestreo conformacional de Monte Carlo utilizando el método de pivoteo.

Hay que tener en cuenta que tanto α como \mathcal{V} son funciones de la temperatura, por lo que, en principio, es preciso evaluarlos para cada valor de T . Esto puede resultar a la postre demasiado costoso, por lo que el procedimiento que empleamos consiste en determinar α y \mathcal{V} a tres temperaturas y ajustar estos valores a un polinomio de segundo grado en T , con lo que los valores de α y \mathcal{V} a temperaturas intermedias se pueden determinar mediante interpolación.

En cuanto a la evaluación de los factores de Van der Waals, determinamos exactamente las funciones de correlación entre centros de interacción, mediante un procedimiento numérico y realizamos la integración utilizando el método de Simpson. Para evaluar las funciones de correlación, calculamos la función de Mayer molecular, pero trasladando los sistemas de referencia a los correspondientes centros de interacción. Para evaluar la función de Mayer, utilizamos el eficiente algoritmo propuesto en el apéndice C. Este algoritmo permite evaluar la función de Mayer entre dos conformeros distintos. Para obtener la función de Mayer molecular, hay que hacer además un promedio conformacional. Con este fin, promediamos las funciones de Mayer de 100 pares de conformeros, escogidos al azar a partir de una muestra MC de 300 conformeros. El promedio orientacional se realiza utilizando el método de integración multidimensional de Conroy (1967), con una muestra de 4280 orientaciones distintas. Como se puede apreciar, el cálculo de los factores de Van der Waals resulta bastante costoso, a pesar de la aproximación de campo medio que entrañan. Por este motivo, calculamos los factores de Van der Waals a una sola temperatura, que escogemos de tal modo que esté en las proximidades del punto crítico de cada alcano. Este procedimiento está justificado, ya que hemos comprobamos que los factores de campo medio apenas varían en un entorno de 100° C.

7.1.3 Implicaciones de la teoría

Como hemos visto, los parámetros moleculares α , \mathcal{V} y \overline{M}_{kl} deben determinarse numéricamente. Sin embargo, una vez se conocen, la ecuación de estado que proponemos tiene una forma relativamente sencilla. En este apartado vamos a aprovechar esta característica de la ecuación de estado para ilustrar cuál es la dependencia de las propiedades críticas con los parámetros moleculares. Es esta una virtud muy interesante que no comparten ni los métodos de simulación ni otras teorías más sofisticadas, en las que el término perturbativo se evalúa utilizando ecuaciones integrales.

De modo genérico, el punto crítico de un fluido queda determinado mediante el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_c} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \end{cases} \quad (7.35)$$

En términos de la ecuación de campo medio que proponemos, la condición del punto crítico toma la siguiente forma:

$$\begin{cases} \frac{\mathcal{V} k_B T_c}{a_{vdw}} - h_1(y_c; \alpha) = 0 \\ \frac{\mathcal{V} k_B T_c}{a_{vdw}} - h_2(y_c; \alpha) = 0 \end{cases} \quad (7.36)$$

donde y es la fracción de empaquetado, mientras que h_1 y h_2 son unas funciones que dependen únicamente de la fracción de empaquetado y del parámetro de no-esfericidad, cuya forma precisa es indiferente para nuestros propósitos (el lector interesado en conocer la forma explícita de estas funciones puede consultar el apéndice F).

Generalmente, este sistema de ecuaciones debe resolverse numéricamente, ya que h_1 es una función implícita de la temperatura, a través de la dependencia de \mathcal{V} y de α con T . Sin embargo, con el objeto de ilustrar cualitativamente la dependencia de las propiedades críticas con los parámetros moleculares, vamos a suponer que a_{vdw} , \mathcal{V} y α son independientes de la temperatura. Bajo esta aproximación, se puede despejar la temperatura en cada una de las ecuaciones del sistema. A continuación, igualando y dividiendo un miembro por otro, se obtiene la condición que determina la fracción de empaquetado crítica:

$$h_1(y_c; \alpha) / h_2(y_c; \alpha) - 1 = 0 \quad (7.37)$$

Esta ecuación muestra que la fracción de empaquetado crítica depende únicamente de α . En particular, queda patente que es independiente de la naturaleza de las fuerzas cohesivas, que entran en juego a través de la constante de Van der Waals. Supongamos por el momento que somos capaces de resolver la condición de fracción de empaquetado

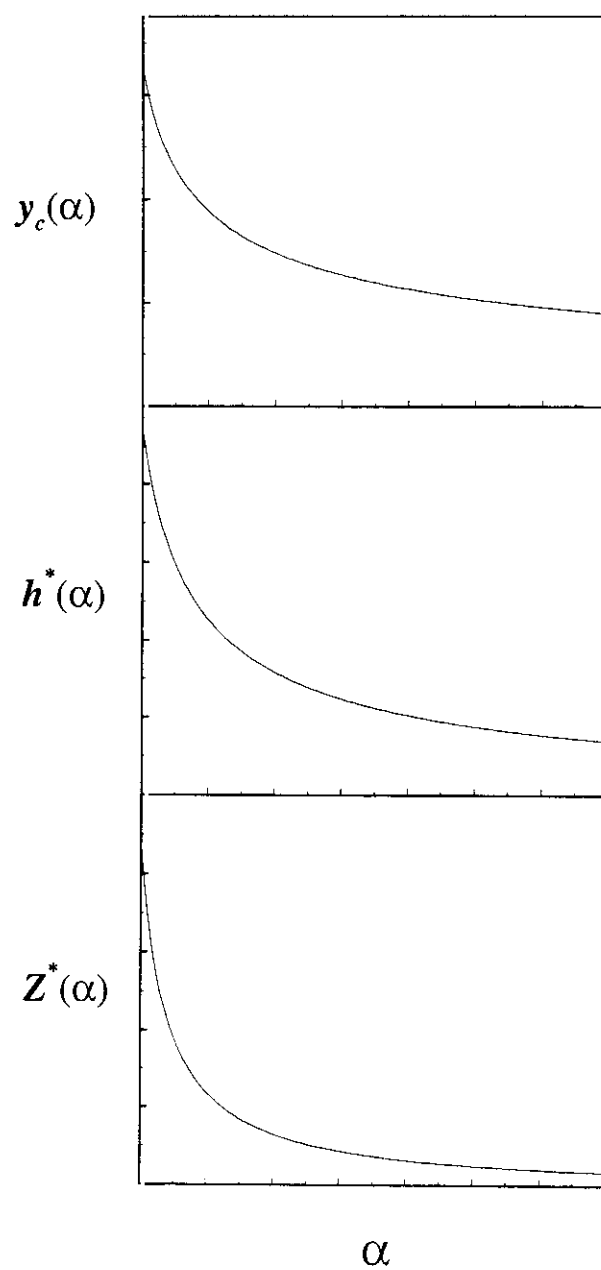


Figura 7.1: Dependencia de las funciones y_c , h^* y Z^* con el parámetro de no-esfericidad, para valores de α entre 1 y 15.

Propiedad crítica	Parametro molecular		
	α	\mathcal{V}	a_{vdw}
V_c	\nearrow	\nearrow	—
T_c	\searrow	\searrow	\nearrow
p_c	\searrow	\searrow	\nearrow
Z_c	\searrow	—	—

Tabla 7.1: Dependencia de las propiedades críticas con los parámetros moleculares según la ecuación de estado MW+CM. \nearrow y \searrow indican aumento o disminución de la propiedad con respecto a un incremento en el parámetro correspondiente, respectivamente. Por el contrario, — indica que la propiedad no tiene dependencia explícita con el parámetro en cuestión.

crítica, de tal modo que conocemos la función analítica $y_c \equiv y_c(\alpha)$. El volumen crítico es entonces:

$$V_c = \frac{\mathcal{V}}{y_c(\alpha)} \quad (7.38)$$

En la figura 7.1-a mostramos la función $y_c(\alpha)$. En esta figura se observa que $y_c(\alpha)$ es una función que disminuye monótonamente con α . En consecuencia, concluimos que el volumen crítico aumenta con el volumen molecular y con el parámetro de no-esfericidad.

Consideremos a continuación la temperatura crítica, que una vez conocida $y_c(\alpha)$ se puede determinar directamente empleando la siguiente ecuación:

$$T_c = \frac{a_{vdw}}{k_B \mathcal{V}} h^*(\alpha) \quad (7.39)$$

donde $h^*(\alpha) \equiv h_i(y_c(\alpha))$, mientras que h_i representa cualquiera de las ecuaciones del sistema 7.36.

En la figura 7.1-b mostramos la función $h^*(\alpha)$. Esta figura muestra que h^* es una función que disminuye monótonamente con α , al igual que $y_c(\alpha)$. La ecuación 7.39, por tanto, muestra que la temperatura crítica queda determinada por tres factores. Tal y como cabría esperar, T_c es tanto mayor cuanto mayor es la constante de Van der Waals. Por el contrario, T_c disminuye con α y con \mathcal{V} . De hecho, la figura 7.1-b muestra que h^* es una función que disminuye muy rápidamente con α , por lo que un pequeño aumento de este parámetro puede causar una disminución considerable de T_c .

Para acabar, consideremos la presión crítica. Sustituyendo las expresiones para y_c y T_c en la ecuación de estado, se obtiene:

$$p_c = \frac{a_{vdw}}{\mathcal{V}^2} [y_c Z_0 h^* - y_c^2] \quad (7.40)$$

donde Z_0 es el factor de compresibilidad del sistema de referencia evaluado a la fracción de empaquetado crítica. Como muestra la ecuación, la dependencia de p_c con α viene determinada únicamente por el término entre corchetes, que en lo sucesivo llamaremos Z^* , mientras que la dependencia con a_{vdw} y \mathcal{V} queda reflejada en el prefactor. En la figura 7.1-c, se muestra la dependencia de Z^* con el parámetro α , quedando patente que es una función monótonamente decreciente. Teniendo esto en cuenta, podemos concluir que la presión crítica es tanto mayor cuanto mayor sea a_{vdw} , pero que, por el contrario, disminuye cuanto más grandes sean \mathcal{V} y α .

Para finalizar este apartado, presentamos la tabla 7.1, donde se resume cómo dependen las propiedades críticas de los parámetros moleculares α , \mathcal{V} y a_{vdw} , de acuerdo a las predicciones de la teoría MW+CM, que es el acrónimo con el que designaremos de ahora en adelante la teoría de perturbaciones de campo medio descrita en este capítulo.

7.2 Resultados para modelos de alcanos lineales y ramificados

En esta sección aplicamos la teoría de campo medio propuesta en la sección anterior al problema del equilibrio líquido-vapor de alcanos lineales y ramificados. En particular, consideraremos las propiedades críticas de los alcanos lineales, desde el metano hasta el n-octano, incluyendo también todos los posibles isómeros ramificados. Con este fin, utilizaremos el modelo de alcano con ligaduras flexibles que describimos en el apartado 2.1. Se trata de un modelo con distancia y ángulo de enlace iguales a $\ell_0 = 1.53 \text{ \AA}$ y $\theta_0 = 109.47^\circ$, respectivamente; un potencial torsional tipo Ryckaert-Bellemans asociado a cada uno de los ángulos torsionales de la molécula y centros de interacción descritos mediante el potencial de Lennard-Jones. Esta clase de modelos, caracterizada por los centros de interacción de átomo efectivo tipo LJ ha sido utilizado en incontables estudios, centrados, principalmente en la familia de los n-alcanos. A pesar de la gran variedad de juegos de parámetros Lennard-Jones que se han propuesto a lo largo de los años, los más recientes estudios (Martin y Siepmann, 1998; Nath *et al.*, 1998) coinciden en señalar valores próximos a los que propusieran López Rodríguez *et al.* (1993) y Vega y López Rodríguez (1996), como conjunto de parámetros óptimos para la descripción del equilibrio líquido-vapor de los n-alcanos. En cuanto a los modelos de alcanos ramificados, los estudios son mucho menos abundantes y en consecuencia, son escasos los juegos de parámetros disponibles para describir los centros de interacción tipo C_H y C . De entre los conocidos en el momento en el que realizamos los cálculos que exponemos a continuación, destacan, principalmente, los juegos propuestos por Gelin y Karplus (1979), Jorgensen *et al.* (1984) y Poncela *et al.* (1997). El primer juego lo descartamos, por presentar valores de σ considerablemente más pequeños que los que se han ido utilizando en esta década. El segundo juego lo descartamos también, ya que propone

Modelo	σ_{CH_4}	σ_{CH_3}	σ_{CH_2}	σ_{CH}	σ_C	ϵ_{CH_4}	ϵ_{CH_3}	ϵ_{CH_2}	ϵ_{CH}	ϵ_C
PRF	4.10	4.02	3.72	3.36	2.44	140K	96K	57K	36K	9K
NJP	4.10	4.10	3.95	3.87	3.73	140K	93K	67K	37K	12K

Tabla 7.2: Juegos de parámetros Lennard-Jones utilizados para describir alcanos lineales y ramificados. En el modelo PRF utilizamos el juego de parámetros propuesto por Poncela *et al.* (1997). En el modelo NJP utilizamos un nuevo juego de parámetros propuesto en esta tesis. Los parámetros tipo σ vienen dados en unidades de Å, mientras que los parámetros tipo ϵ vienen dados en unidades de k_B .

diversos valores para los parámetros Lennard-Jones del grupo CH_3 , dependiendo de su posición relativa en la cadena. Escogemos por tanto el juego de parámetros de Poncela *et al.* (1997), que está caracterizado por un único par de parámetros para cada uno de los grupos CH_3 , CH_2 , CH y C . La búsqueda de juegos de parámetros para la descripción de las propiedades termodinámicas de alcanos es actualmente un área muy activa de investigación y desde que realizamos los cálculos que pasamos a describir en el próximo apartado, han aparecido nuevos juegos de parámetros para alcanos ramificados (Martin y Siepmann, 1999; Nath y de Pablo, 2000).

7.2.1 Aplicación de la teoría al modelo PRF

En este apartado empleamos el modelo descrito al inicio de esta sección, junto con el juego de parámetros propuesto por Poncela *et al.* (1997), para estudiar los puntos críticos de alcanos lineales y ramificados de acuerdo a las predicciones de la teoría MW+CM. A este modelo lo designamos con el acrónimo PRF. Los valores precisos de los parámetros ϵ y σ de este modelo se pueden consultar en la tabla 7.2.

Consideremos, en primer lugar, las predicciones para las temperaturas críticas. La figura 7.2 muestra las temperaturas críticas experimentales (círculos) de los isómeros del butano, pentano, hexano, heptano y octano, ordenadas por grupos de isómeros de mayor a menor. Las dos primeras temperaturas que aparecen corresponden a las de los dos isómeros del butano, ordenados de mayor a menor. Las dos siguientes temperaturas son del isómero del pentano, ordenadas de mayor a menor; y así sucesivamente. Para poder identificar inequívocamente a qué sustancia corresponde cada uno de los símbolos, se puede consultar la tabla 7.3, donde, bajo la columna denominada T_c , se muestra el puesto (eje de abscisas) en el que aparece cada alcano en la figura. Como ejemplo, supongamos que deseamos conocer cuál es el alcano que aparece en último lugar de la figura, al que le corresponde el índice “40” en el eje de abscisas. En tal caso, buscamos bajo la columna T_c de la tabla 7.3 y observamos que corresponde al 2,2,4-trimetilpentano. Inversamente, si deseamos conocer en qué lugar de la figura aparece una sustancia en particular, por ejemplo, el n-octano, acudimos a la tabla 7.3, buscamos dicha sustancia

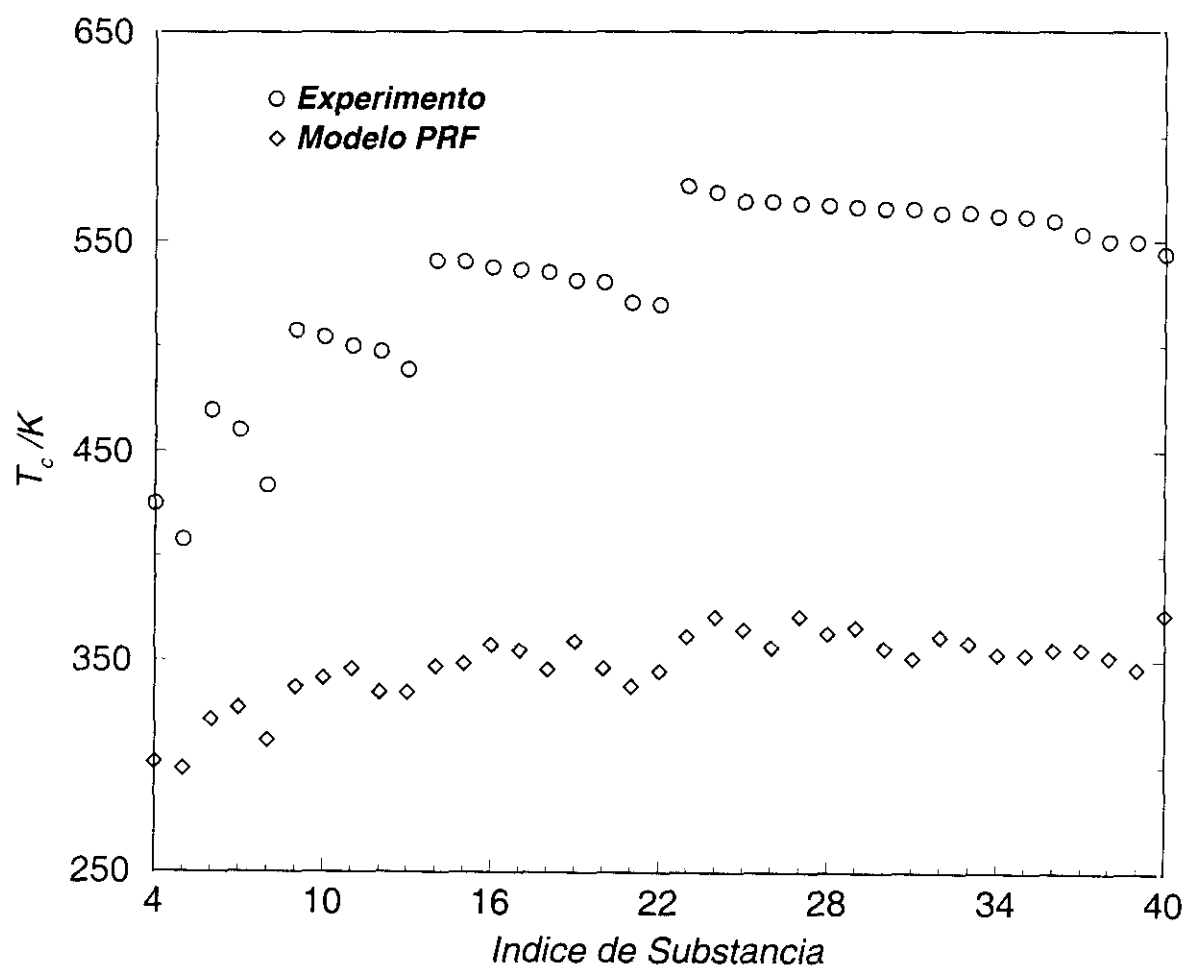


Figura 7.2: Temperaturas críticas de los isómeros del butano, pentano, hexano, heptano y octano obtenidas experimentalmente (Reid *et al.*, 1987) y mediante la teoría MW+CM para el modelo PRF. Cada alcano está representado mediante un índice en el eje de las abscisas. En la tercera columna de la tabla 7.3 se muestra el índice que le corresponde a cada alcano.

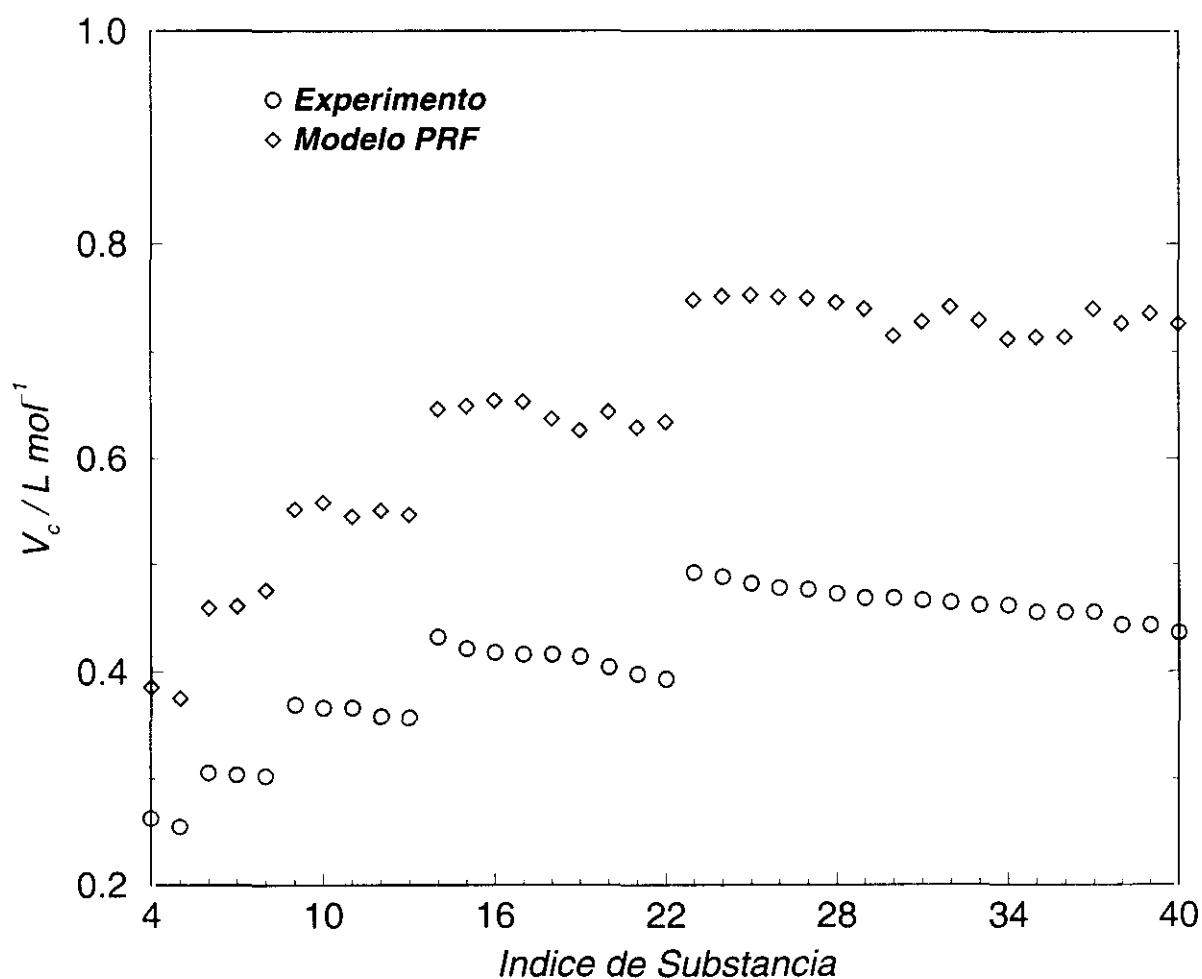


Figura 7.3: Volúmenes críticos de los isómeros del butano, pentano, hexano, heptano y octano obtenidos experimentalmente (Reid *et al.*, 1987) y mediante la teoría MW+CM para el modelo PRF. Cada alcano está representado mediante un índice en el eje de las abscisas. En la cuarta columna de la tabla 7.3 se muestra el índice que le corresponde a cada alcano.

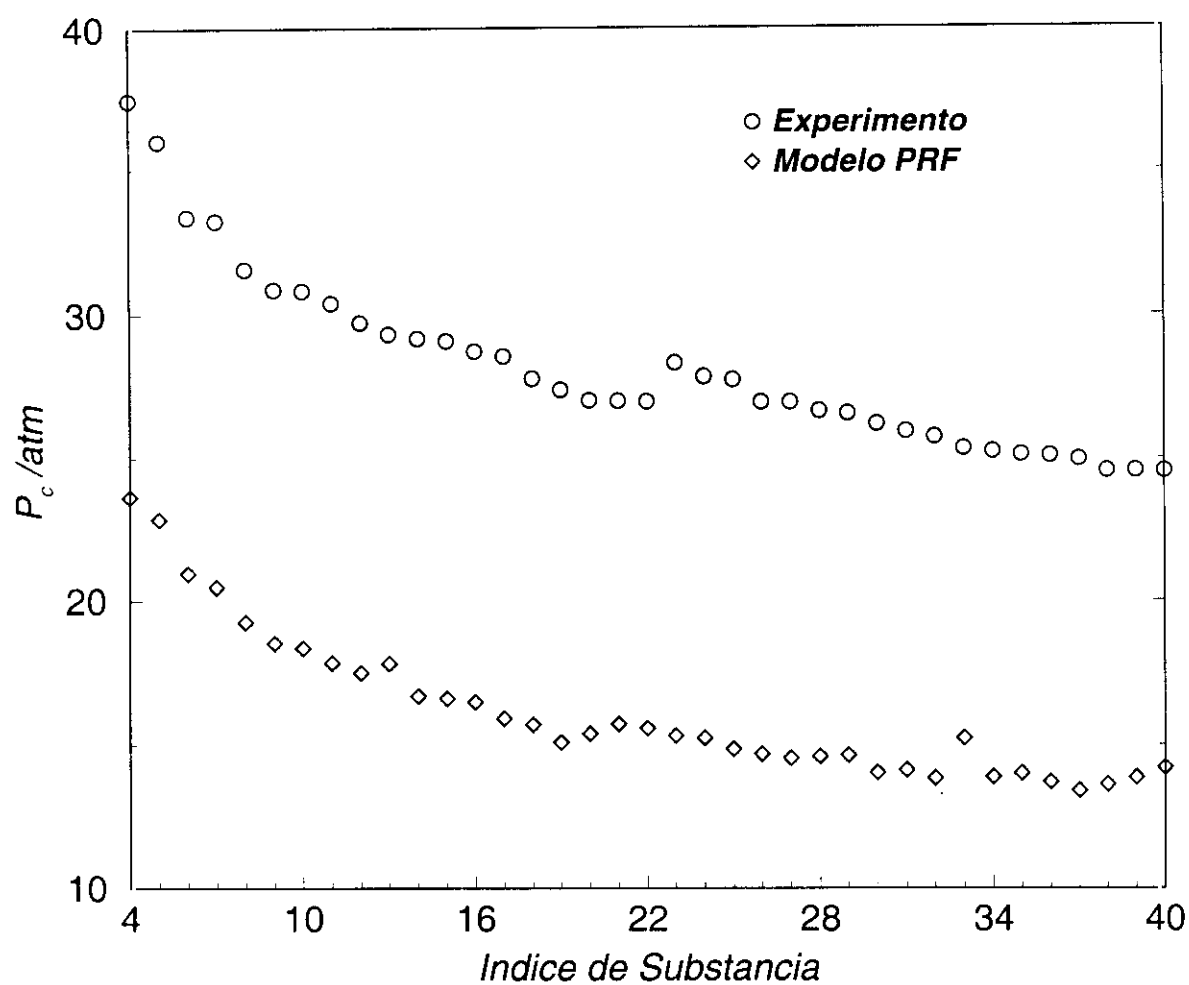


Figura 7.4: Presiones críticas de los isómeros del butano, pentano, hexano, heptano y octano obtenidas experimentalmente (Reid *et al.*, 1987) y mediante la teoría MW+CM para el modelo PRF. Cada alcano está representado mediante un índice en el eje de las abscisas. En la quinta columna de la tabla 7.3 se muestra el índice que le corresponde a cada alcano.

, que en el caso del n-octano está en la última fila de la tabla y observamos, bajo la columna T_c , que le corresponde el puesto 26 en la figura 7.2, lo que muestra que el n-octano tiene la cuarta temperatura más alta de entre los isómeros del octano. Una vez explicado qué representa el eje de las abscisas, consideremos ahora las predicciones de la teoría, que representamos como rombos sobre la misma figura. Como queda de manifiesto a primera vista, la teoría subestima enormemente las temperaturas críticas. Es importante señalar, no obstante, que la teoría que proponemos es de campo medio, entendiendo esto como una aproximación que supone que las correlaciones a cualquier densidad son iguales que las correlaciones a densidad nula. Realmente, en la naturaleza, las correlaciones intermoleculares muestran una clara dependencia con la densidad y, en particular, tienen el efecto de aumentar considerablemente el número de coordinación. Esto tiene, a su vez, el efecto de incrementar la energía de cohesión entre las moléculas, hecho que se ve reflejado en la ecuación de estado a través del término de perturbaciones de primer orden. La aproximación de campo medio, por tanto, tiene el efecto de subestimar la importancia del término perturbativo. Si consideramos ahora la ecuación 7.39, donde se muestra la dependencia de la temperatura crítica con los factores de Van der Waals, no es de extrañar que la teoría subestime considerablemente los valores de T_c , hecho que podríamos haber pronosticado a priori. Era nuestra intención, no obstante, describir al menos cualitativamente el hábito de los datos experimentales de la figura 7.2. Como resulta evidente, sin embargo, la teoría dista mucho de cumplir este propósito, lo que se podría achacar, de acuerdo a la ecuación 7.39, a una deficiente evaluación de las correlaciones moleculares. En este sentido, el volumen crítico puede resultar una propiedad interesante, ya que, de acuerdo a la ecuación 7.38, depende únicamente de las propiedades del sistema de referencia. En particular, y siempre dentro del contexto de una teoría de campo medio, el volumen crítico no depende de los factores de Van der Waals, lo que nos permite esperar que las predicciones del volumen crítico no están afectadas por la presumible deficiencia en la evaluación de las correlaciones, hipótesis que pasamos a considerar a continuación.

En la figura 7.3 presentamos, en modo análogo a la figura 7.2, los volúmenes molares críticos experimentales de los isómeros del butano, pentano, hexano, heptano y octano, junto con las predicciones de la teoría. Como muestra la figura, el acuerdo es mejor que el obtenido para el caso de la temperatura crítica, aunque sigue siendo insatisfactorio, tanto cuantitativamente, lo que era de esperar en virtud de la aproximación de campo medio, como cualitativamente. Esto puede resultar sorprendente, ya que según la ecuación 7.38, los volúmenes críticos deberían depender fundamentalmente de las propiedades del sistema de referencia, que, como vimos en los capítulos 5 y 6, somos capaces de describir adecuadamente. Por este motivo, hemos considerado la posibilidad de que el problema esté relacionado con los parámetros del modelo empleado, y en particular, con los valores de σ de este juego de parámetros, que son los que determinan, fundamentalmente, la forma del alcano (hay cierto acoplamiento entre la forma del sistema de referencia y los parámetros ϵ , a través del diámetro duro).

Alcano	Índice de Substancia		
	T_c	V_c	p_c
1 metano	1	1	1
2 etano	2	2	2
3 propano	3	3	3
4 2-metilpropano	5	4	5
5 n-butano	4	5	4
6 2,2-dimetilpropano	8	8	8
7 2-metilbutano	7	6	6
8 pentano	6	7	7
9 2,2-dimetilbutano	13	12	11
10 2,3-dimetilbutano	11	13	9
11 2-metilpentano	12	10	12
12 3-metilpentano	10	11	10
13 n-hexano	9	9	13
14 2,2,3-trimetilbutano	19	21	14
15 2,2-dimetilpentano	21	17	19
16 3,3-dimetilpentano	17	19	15
17 2,3-dimetilpentano(R)	16	22	16
18 2,4-dimetilpentano	22	16	20
19 2-metilhexano	20	15	22
20 3-metilhexano	18	20	18
21 3-etilpentano	14	18	17
22 n-heptano	15	14	21
23 2,2,3,3-tetrametilbutano	27	34	23
24 2,2,3-trimetilpentano(S)	32	40	27
25 2,3,3-trimetilpentano	24	35	24
26 2,2,4-trimetilpentano	40	30	33
27 2,2-dimetilhexano	39	26	37
28 3,3-dimetilhexano	34	39	30
29 3-etil,3-metilpentano	23	36	25
30 2,3,4-trimetilpentano	29	33	26
31 2,3-dimetilhexano	33	29	31
32 3-etil,2-metilpentano	28	38	28
33 3,4-dimetilhexano(S,R)	25	31	29
34 2,4-dimetilhexano(S)	37	28	34
35 2,5-dimetilhexano(S,R)	38	25	38
36 2-metilheptano	36	24	40
37 3-metilheptano(R)	30	32	35
38 4-metilheptano	35	27	36
39 3-etilhexano(R)	31	37	32
40 n-octano	26	23	39

Tabla 7.3: Lista con los "índices de substancia" de los alcanos estudiados. Para cada una de las propiedades críticas, T_c , V_c y p_c , la tabla muestra el "índice de substancia" que se le asigna a cada alcano en la correspondiente figura. La notación R,S denota la configuración absoluta de los carbónos asimétricos.

7.2.2 Propuesta de un nuevo juego de parámetros

En el apartado anterior hemos aplicado la teoría MW+CM al modelo PRF y hemos observado que las pautas cualitativas predichas distan de parecerse a las que se observa en la serie homóloga de los alcanos. En este apartado veremos que modificando los valores de los parámetros del modelo PRF, en el sentido de disminuir las diferencias entre los parámetros σ y modificando ligeramente los ϵ , podemos alcanzar una descripción cualitativamente satisfactoria del comportamiento crítico de los alcanos.

7.2.3 Estrategia de ajuste

Para determinar un juego de parámetros más adecuado, nos será necesario correlacionar alguna propiedad termodinámica de los alcanos. Sin embargo, intentar ajustar simultáneamente 8 parámetros puede resultar excesivamente complicado. Para obviar este problema, invocamos la ecuación 7.38, donde se muestra que, de acuerdo a la teoría de campo medio, el volumen molar crítico no depende nada más que de la forma del alcano, a través de los parámetros α y \mathcal{V} . Esto sugiere que V_c es una propiedad óptima para ajustar los parámetros σ . Como no podemos pretender hacer un ajuste cuantitativo de V_c , en virtud del carácter de campo medio de la teoría, hemos ajustado los parámetros σ minimizando la siguiente función objetivo:

$$S(V_c) = \sum_i^m [r_i^{\text{expt}} - r_i^{\text{teo}}]^2 \quad (7.41)$$

donde

$$r_i = \frac{V_c^i}{V_c^{\text{ref}}} \quad (7.42)$$

En esta última ecuación, V_c^{ref} es el volumen crítico de un alcano de referencia, que se tomó en cada caso como el volumen crítico del n-alcano correspondiente.

Una vez determinado el juego de parámetros σ razonable, procedimos a ajustar los valores de ϵ utilizando la temperatura crítica como propiedad a correlacionar. Del mismo modo que para el caso de V_c , buscamos un juego de parámetros que minimizara la función:

$$S(T_c) = \sum_i^m [r_i^{\text{expt}} - r_i^{\text{teo}}]^2 \quad (7.43)$$

donde en este caso,

$$r_i = \frac{T_c^i}{T_c^{\text{ref}}} \quad (7.44)$$

Para reducir en la medida de lo posible el coste computacional de los ajustes, escogimos una muestra de 15 alcanos de entre el total de 40 alcanos estudiados.¹ El juego de parámetros determinado mediante el procedimiento descrito se presenta en la tabla 7.2, bajo el epígrafe NJP (Nuevo Juego de Parámetros). Como se puede observar, las diferencias entre los σ que proponemos son considerablemente más pequeñas que las que presenta el modelo PRF. Por el contrario, los valores de ϵ son bastante similares, salvo, quizás, para el caso del ϵ del grupo CH_2 .

7.2.4 Resultados para el modelo NJP

Estudio de los factores de Van der Waals

Antes de pasar a mostrar las predicciones de la teoría WM+CM para el modelo NJP, consideremos primero los factores de Van der Waals, obtenidos numéricamente. Los factores de Van der Waals de los alcanos de hasta 6 átomos de carbono se muestran en la tabla 7.4. El análisis de estos factores permite ver con claridad el importante efecto que tiene la ramificación sobre la intensidad de las correlaciones entre los distintos centros de interacción. Observando la tabla en sentido vertical, se puede ver cuál es el efecto de la ramificación o aumento del tamaño del alcano en las correlaciones de un mismo par de centros de interacción. Así pues, considerando la columna correspondiente a las interacciones $CH_3 - CH_3$, podemos observar que, el aumento del tamaño de un alcano lineal, digamos, desde el etano al n-hexano, puede hacer disminuir la intensidad de las correlaciones entre grupos $CH_3 - CH_3$ alrededor de un 20%. Una inspección de la tabla en sentido horizontal, por el contrario, permite estudiar en qué manera difiere la intensidad de las correlaciones de distintos pares de centros de interacción de una misma molécula. En el caso del 2,2-dimetilbutano, por ejemplo, los factores de van der Waals pasan de valer 0.55 para las interacciones $CH_3 - CH_3$ a 0.31 para las interacciones $C - C$, lo que supone una disminución de más del 20% en la intensidad de las correlaciones.

Por otro lado, comparando los datos de la tabla 7.4 con los de la tabla 7.5, donde se muestran los factores \overline{M}_{kl} para el modelo PRF, nos podemos hacer una idea del efecto que ha tenido el cambio de los parámetros σ en los factores de van der Waals. Como queda patente, el efecto es relativamente pequeño para las interacciones de tipo $CH_3 - CH_3$ o $CH_2 - CH_2$. Sin embargo, cobra bastante importancia en aquellas interacciones que involucran los centros de interacción más pequeños, como los grupos CH o C . Esencialmente, el modelo NJP le da una importancia considerablemente mayor que el modelo PRF a las correlaciones entre moléculas ramificadas y, en particular, a aquellas correlaciones entre centros de interacción de tipo CH y C .

Antes de acabar con este análisis sobre las correlaciones en campo medio, vamos a

¹La muestra estaba formada por todos los isómeros del butano, pentano y hexano, además de 5 de los 9 isómeros del heptano, el 2,2,3-trimetilbutano, el 2,2-dimetilpentano, el 2,4-dimetilpentano, el 3-etilpentano y el n-heptano.

Alcano		Factores de Van der Waals promedio \overline{M}_{kl}									
centro k centro l		CH_3				CH_2			CH		C
		CH_3	CH_2	CH	C	CH_2	CH	C	CH	C	C
1	metano	98									
2	etano	84									
3	propano	75	70			65					
4	2-metilpropano	66		58					49		
5	n-butano	70	64			57					
6	2,2-dimetilpropano	58			47						35
7	2-metilbutano	62	56	53		50	47		43		
8	pentano	68	60			51					
9	2,2-dimetilbutano	55	50		43	45		38			31
10	2,3-dimetilbutano	56		47					38		
11	2-metilpentano	60	52	51		43	42		41		
12	3-metilpentano	59	53	48		46	42		37		
13	n-hexano	66	57			48					

Tabla 7.4: Factores de Van der Waals multiplicados por 100. Resultados para el modelo NJP. La entrada para el metano corresponde a interacciones $CH_4 - CH_4$.

Alcano		Factores de Van der Waals promedio \overline{M}_{kl}									
centro k centro l		CH_3				CH_2			CH		C
		CH_3	CH_2	CH	C	CH_2	CH	C	CH	C	C
1	metano	98									
2	etano	83									
3	propano	76	68			61					
4	2-metilpropano	65		51					36		
5	n-butano	72	62			53					
6	2,2-dimetilpropano	57			29						10
7	2-metilbutano	62	54	46		46	38		31		
8	pentano	69	59			48					
9	2,2-dimetilbutano	55	47		26	40		21			9
10	2,3-dimetilbutano	56		41					27		
11	2-metilpentano	62	50	45		40	34		29		
12	3-metilpentano	60	51	43		43	35		27		
13	n-hexano	68	56			45					

Tabla 7.5: Factores de Van der Waals multiplicados por 100. Resultados para el modelo PRF. La entrada para el metano corresponde a interacciones $CH_4 - CH_4$.

llamar la atención sobre una sencilla regla de mezcla aditiva que cumplen los factores de van der Waals entre centros de interacción distintos, según la cual:

$$\overline{M}_{kl} = \frac{1}{2}(\overline{M}_{kk} + \overline{M}_{ll}) \quad (7.45)$$

Tomemos, por ejemplo el 2,2-dimetilbutano, que tiene un factor de van der Waals para las interacciones $CH_3 - CH_3$ de 0.554, mientras que en las interacciones de $C - C$ es de 0.31. La media aritmética entre estos dos valores es 0.43, valor que coincide exactamente con el obtenido para el factor de Van der Waals medio de las interacciones $CH_3 - C$ del 2,2-dimetilbutano. Esta regla, que no podemos justificar por primeros principios, puede resultar de gran utilidad para extender la teoría a alcanos más grandes, ya que permitiría reducir el número de factores de campo medio que es necesario calcular.

Propiedades críticas de los isómeros de los alcanos

Una vez estudiado el efecto de la arquitectura molecular en la intensidad de las correlaciones, consideremos las figuras 7.5, 7.6 y 7.7, donde presentamos las predicciones de la teoría para la temperatura crítica, el volumen molar crítico y la presión crítica.

Concentrémonos, en primer lugar, en la figura 7.5, donde mostramos los datos experimentales (círculos) y las predicciones teóricas (cuadrados) para la temperatura crítica, ordenados por grupos de isómeros de mayor a menor, como hicieramos en la figura 7.2. Vemos que, en este caso, el empleo del modelo NJP permite alcanzar un acuerdo cualitativo bastante satisfactorio. En particular, la teoría es capaz de ordenar correctamente en orden decreciente de la temperatura crítica a todos los isómeros del butano, pentano y hexano. Para el caso de los isómeros del heptano y del octano, por el contrario, se producen algunos errores en la ordenación, pero el acuerdo es por lo general bastante bueno. En favor de la teoría debe considerarse que las diferencias entre las temperaturas críticas experimentales de los isómeros de una misma familia de alcanos son realmente pequeñas, del orden de unos pocos grados Celsius. En este sentido, la teoría muestra una nada desdeñable capacidad para discernir diferencias realmente sutiles entre los distintos isómeros.

Analicemos ahora las predicciones de la teoría para los volúmenes críticos molares, que se presenta en la figura 7.6, ordenados de mayor a menor por grupos de isómeros. Como se puede observar, se alcanza nuevamente un acuerdo bastante satisfactorio, aunque quizás menos bueno que para el caso de la temperatura crítica. En cualquier caso, el ordenamiento por grupos de isómeros y la tendencia general en cada uno de estos grupos se predice de modo cualitativo correctamente.

Finalmente, consideremos el caso de las presiones críticas, que difieren de las temperaturas y volúmenes críticos en que las variaciones entre las distintas familias de isómeros son mucho menos acusadas. Este comportamiento queda de manifiesto en la figura 7.7, donde presentamos los resultados experimentales (círculos), comparados con las predicciones de la teoría (cuadrados). Como se puede ver, las predicciones teóricas reproducen

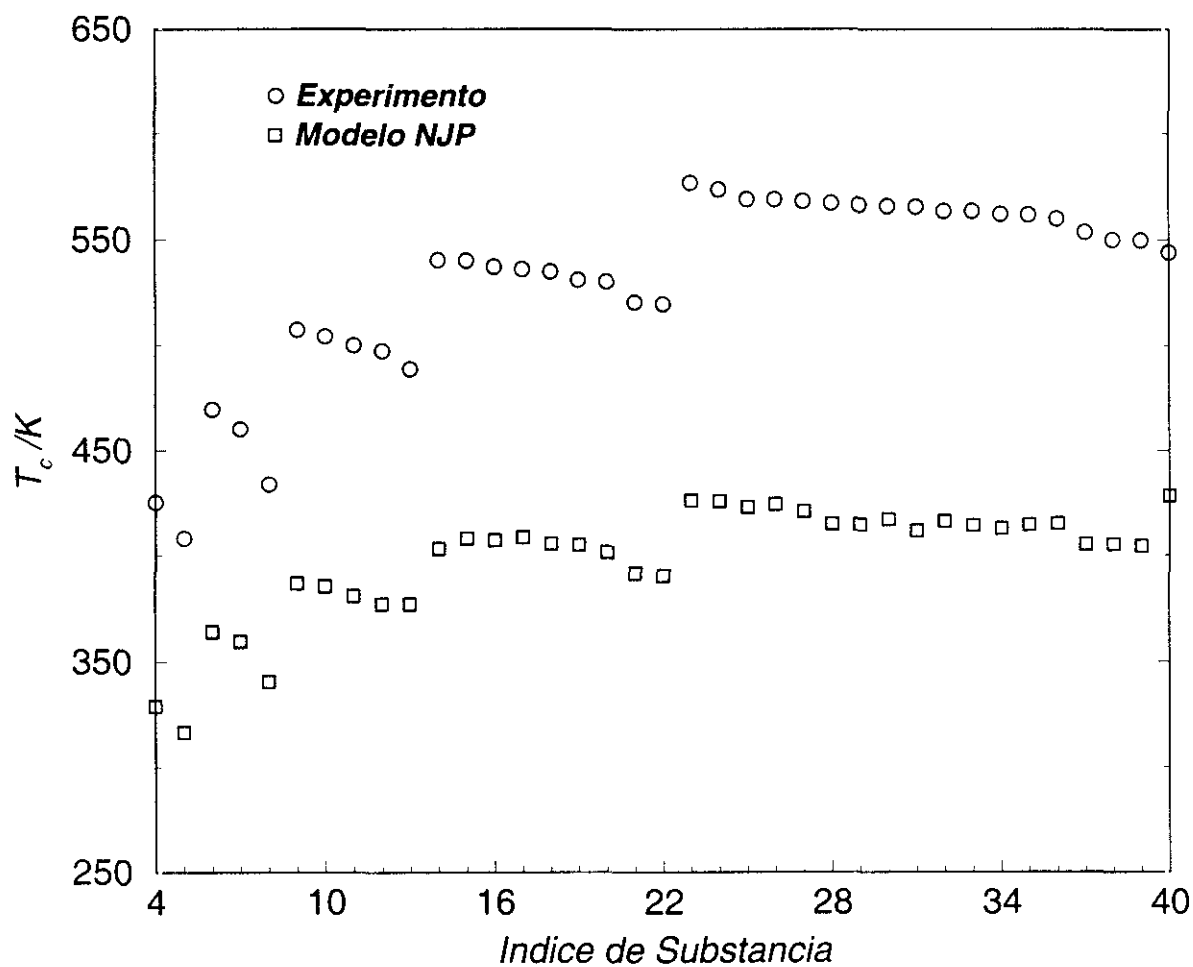


Figura 7.5: Temperaturas críticas de alcanos lineales y ramificados. Datos experimentales y predicciones de la teoría MW+CM para el modelo NJP. Resto de la leyenda como en la figura 7.2.

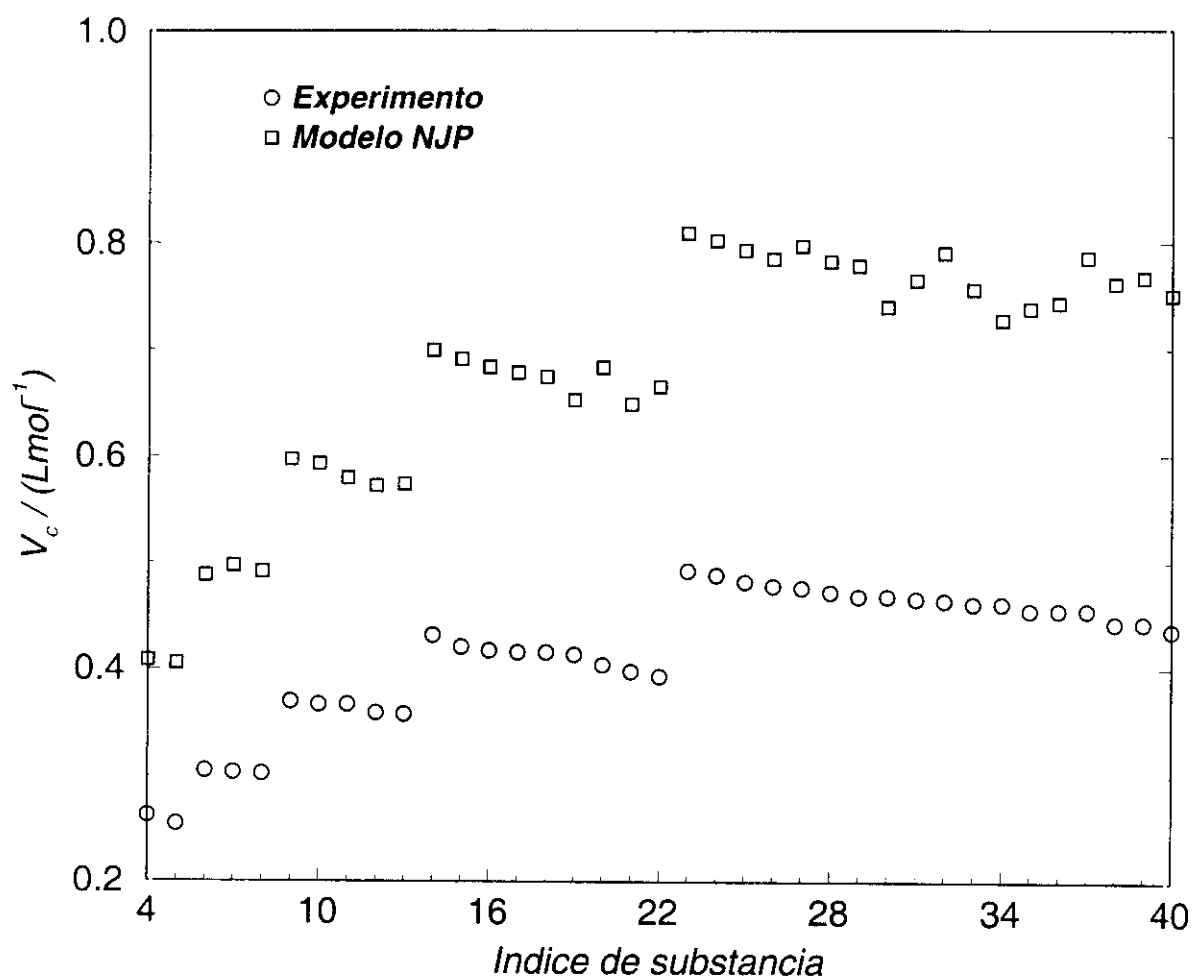


Figura 7.6: Volúmenes críticos de alcanos lineales y ramificados. Datos experimentales y predicciones de la teoría MW+CM para el modelo NJP. Resto de la leyenda como en la figura 7.3.

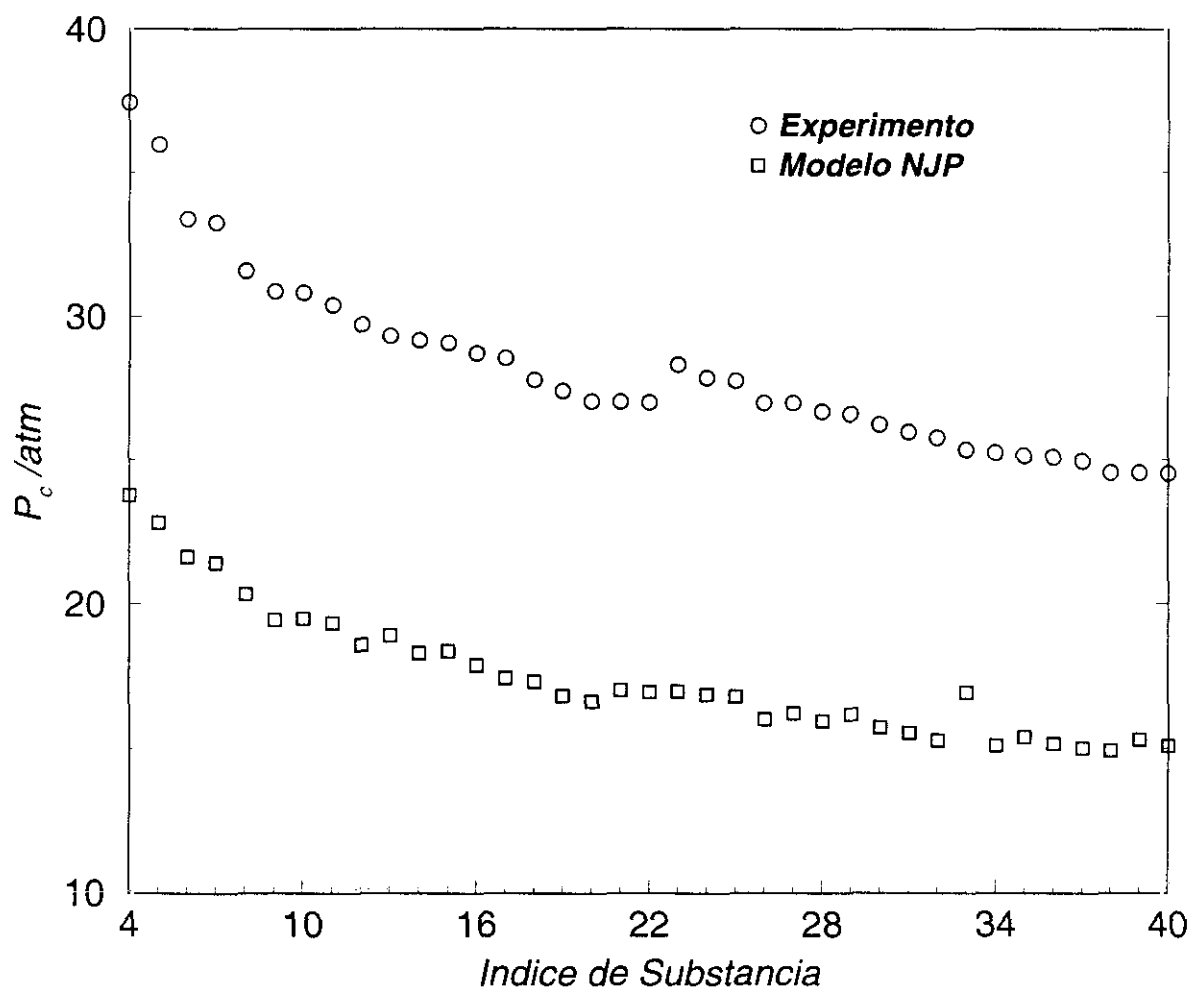


Figura 7.7: Presiones críticas de alcanos lineales y ramificados. Datos experimentales y predicciones de la teoría MW+CM para el modelo NJP. Resto de la leyenda como en la figura 7.4.

Alcano	Experimento	Teoría	a_{vdw}
	T_c/K		
ciclohexano	553.50	471.06	4.94
n-hexano	507.40	386.85	5.50
3-metilpentano	504.40	385.51	5.26
2-3,dimetilbutano	499.93	380.86	5.12
2-metilpentano	497.45	377.09	5.29
2-2,dimetilbutano	488.73	377.04	5.05
	$V_c/(Lmol^{-1})$		
n-hexano	0.370	0.597	
2-metilpentano	0.367	0.593	
3-metilpentano	0.367	0.579	
2-2,dimetilbutano	0.359	0.572	
2-3,dimetilbutano	0.358	0.574	
ciclohexano	0.308	0.452	
	p_c/atm		
ciclohexano	40.18	30.71	
2-3,dimetilbutano	30.86	19.46	
3-metilpentano	30.83	19.50	
2-2,dimetilbutano	30.40	19.35	
2-metilpentano	29.71	18.59	
n-hexano	29.30	18.92	

Tabla 7.6: Propiedades críticas del ciclohexano y de los isómeros del hexano. Comparación entre datos experimentales y la teoría MW+CM aplicada al modelo NJP. Junto a los datos de la temperatura, se puede ver también el valor de la constante de campo medio, a_{vdw} , para cada sustancia en unidades de $\text{\AA}^3\text{J}/k_B$.

nuevamente el comportamiento cualitativo de la serie, a pesar de que la diferencia entre las presiones críticas de los distintos isómeros de una misma familia de alcanos es a penas de unas décimas de atmósfera.

Equilibrio líquido-vapor de isómeros del hexano

Una vez que hemos considerado globalmente los aspectos cualitativos de la teoría, vamos a concentrarnos en más detalle en las predicciones realizadas para la familia de isómeros del hexano. Con este fin, mostramos la tabla 7.6, donde se presentan los valores experimentales y teóricos para T_c , V_c y P_c , ordenados, en cada caso, de mayor a menor. Obsérvese que, para mostrar que la teoría se puede aplicar a diversos modelos de centros de interacción, hemos incluido en esta tabla las predicciones realizadas para

el ciclohexano (C_6H_{12}). El modelo de ciclohexano que hemos estudiado es una extensión directa de los modelos de alcanos ordinarios. A cada grupo CH , le hemos atribuido la misma clase de centros de interacción, que se describen en la tabla 7.2. En cuanto a la flexibilidad, este alcano se presenta en dos conformaciones, principalmente la conformación "silla" y la conformación "bote". Sin embargo, es sabido que la conformación "silla" es considerablemente más estable (Morrison y Boyd, 1987). En consecuencia, hemos modelado el ciclohexano como un único conformero de tipo "bote".

En la tabla 7.6 se muestra que, en todos los casos, el ciclohexano presenta un comportamiento marcadamente diferente al de los isómeros del hexano, con una temperatura y presión críticas muy superiores y un volumen crítico considerablemente más pequeño. Como se puede ver, en todos los casos, la teoría es capaz de descubrir cualitativamente estas diferencias. De hecho, el ciclohexano es un ejemplo muy apropiado para ilustrar el importante efecto de la geometría molecular en el valor de las propiedades críticas. Este efecto, poco intuitivo, suele ignorarse frente al efecto más evidente de las interacciones moleculares. Sin embargo, en la tabla 7.6 presentamos los valores de la constante de Van der Waals para los isómeros del hexano y para el ciclohexano. Como se puede ver, el ciclohexano es, de entre todos los hexanos, la molécula con menor constante de Van der Waals y, por lo tanto, la que menos energía cohesiva tiene. En lo que respecta a este factor, por lo tanto, el ciclohexano debería presentar la temperatura y presión críticas más bajas. Sin embargo, como muestra la ecuación 7.39, la anisotropía juega también un papel importante en la determinación de las propiedades críticas, hasta el punto de que es capaz de compensar el efecto de la menor energía de cohesión e incluso, superarlo largamente. En definitiva, concluimos que el valor de las propiedades críticas depende sutilmente de varios parámetros moleculares, principalmente del volumen molecular, la no-esfericidad, la intensidad de las correlaciones y, naturalmente, la energía de interacción. Los valores resultantes son el resultado de un delicado balance entre estas propiedades, que con frecuencia tienen efectos opuestos. La teoría que presentamos es capaz, por un lado, de predecir cualitativamente el resultado de estos balances y, por otro lado, de racionalizar el efecto de cada uno de estos factores a través de las ecuaciones 7.39, 7.38 y 7.40. La explicación que presentamos aquí, contrasta con las que se presentan en conocidos libros de texto, donde sólo se hace hincapié en el efecto de las correlaciones (Atkins y Beran, 1992; Morrison y Boyd, 1987).

Hasta este punto, hemos considerado únicamente las propiedades críticas. A continuación, vamos a estudiar las propiedades líquido-vapor por debajo del punto crítico.

En la figura 7.8 mostramos la rama de alta densidad de la curva de coexistencia de varios isómeros del hexano, así como del ciclohexano. Para poder comparar los datos teóricos con los experimentales, que difieren en lo cuantitativo, mostramos los datos en estados correspondientes. Considerando el intervalo relativamente pequeño de densidades y temperaturas que muestra la gráfica, se puede apreciar que las sustancias estudiadas muestran desviaciones pequeñas con respecto al principio de estados correspondientes. No obstante, se observa que a igual temperatura reducida, cuanto más

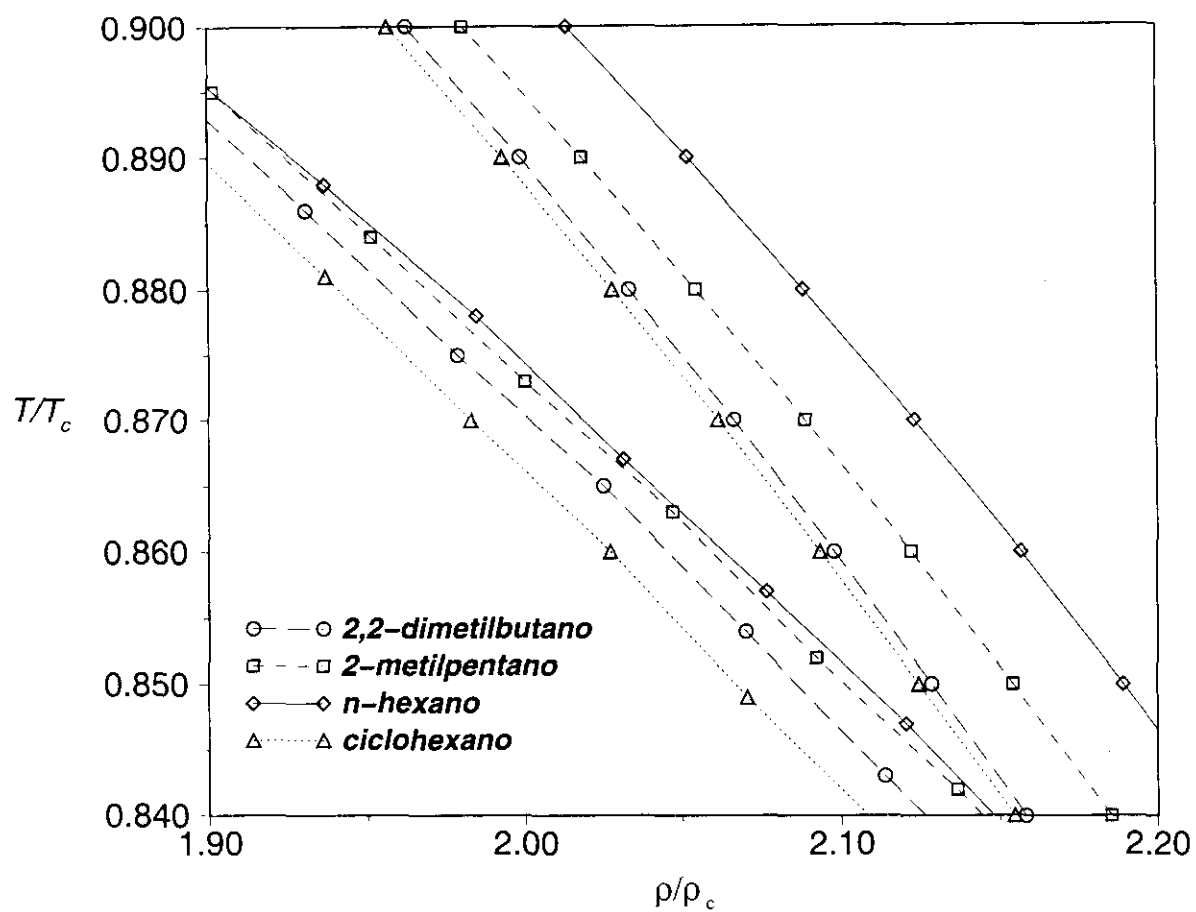


Figura 7.8: Detalle de la rama de alta densidad de la curva de equilibrio líquido-vapor para isómeros del hexano. Comparación entre datos experimentales (parte superior de la gráfica) y predicciones de la teoría MW+CM para el modelo NJP (parte inferior de la gráfica).

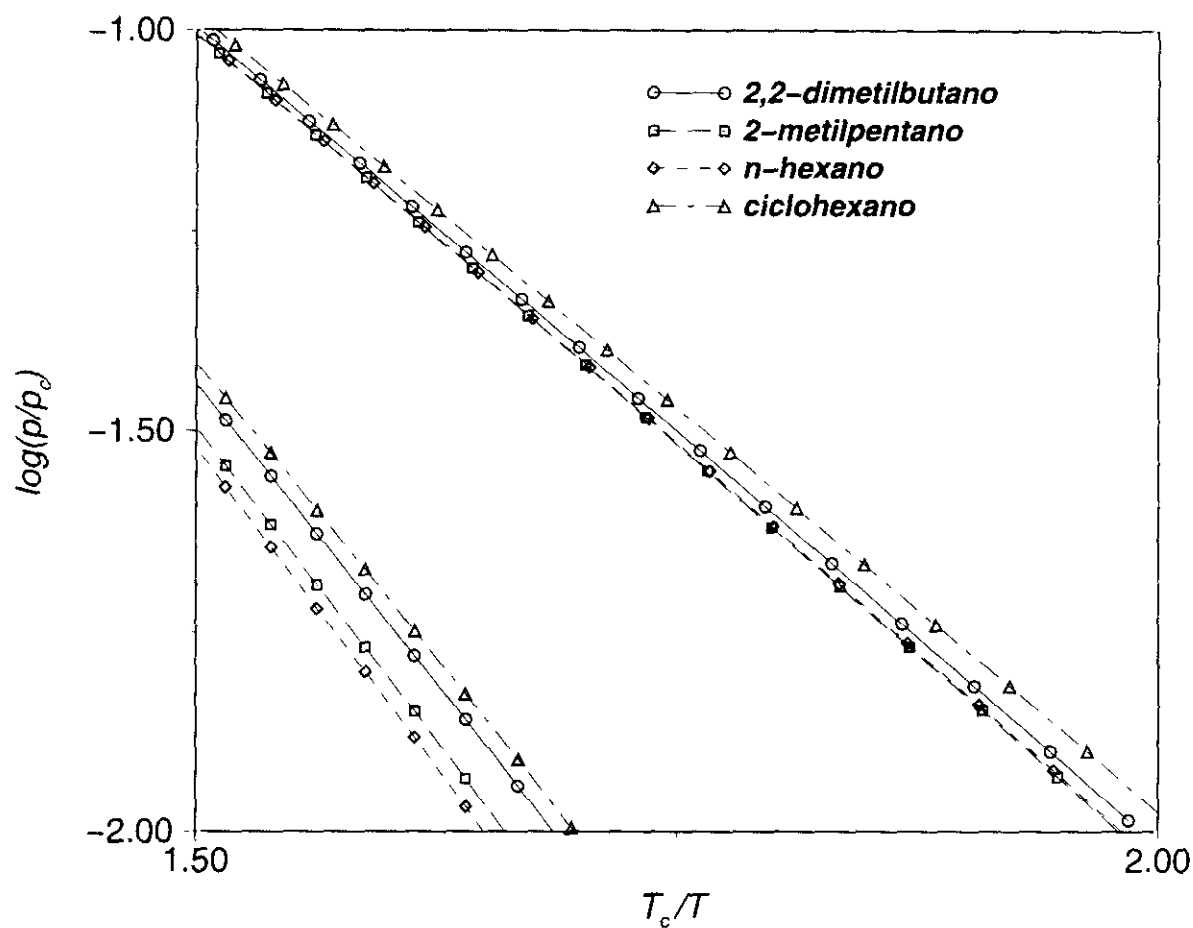


Figura 7.9: Representación de la presión de vapor en estados correspondientes para isómeros del hexano. Comparación entre datos experimentales (parte inferior de la gráfica) y predicciones de la teoría MW+CM para el modelo NJP (parte superior de la gráfica).

'esférica' es una molécula menor es su densidad reducida. Así pues, a una temperatura fija, las densidades disminuyen en el orden n-hexano, 2-metilpentano, 2,2-dimetilbutano y ciclohexano. Como muestra claramente la figura, esta pauta la reproduce correctamente la teoría de campo medio, que es capaz, una vez más, de discernir entre los distintos isómeros y mostrar un ordenamiento correcto de sus propiedades.

En la figura 7.9 mostramos una gráfica de presiones de vapor en estados correspondientes. Observando la parte inferior de la gráfica, donde se presentan los resultados experimentales, se observa que la pendiente de las curvas de presión de vapor es tanto más acusada cuanto mayor es el parámetro de no-esfericidad de la molécula. Así pues, el n-hexano, que es el menos 'esférico', presenta la pendiente más acusada, mientras que el ciclohexano, que es el más 'esférico', presenta la pendiente más suave. Comparando con las predicciones de la teoría, que se presentan en la parte superior de la gráfica, se observa que, nuevamente, la teoría predice el ordenamiento de las pendientes, aunque, para el caso del n-hexano y el 2-metilpentano predice pendientes prácticamente indistinguibles, mientras que los datos experimentales muestran una mayor diferencia entre estas dos pendientes.

En definitiva, el estudio de estas dos últimas gráficas muestra que la teoría MW+CM predice las pautas más significativas de modo cualitativo, aunque por lo general muestra menos diferencias entre las propiedades estudiadas que las que se observan experimentalmente.

Propiedades críticas de los n-alcanos

Consideremos a continuación, brevemente, las propiedades críticas de los n-alcanos.

Desde un punto de vista fenomenológico, se ha observado recientemente (Anselme *et al.*, 1990) que la densidad crítica, expresada en términos de masa por unidad de volumen, presenta un máximo en torno al n-hexano y luego comienza a disminuir para n-alcanos de peso molecular superior. Esta observación, basada en mediciones muy precisas, ha sido corroborada en estudios experimentales posteriores (Nikitin *et al.*, 1994, 1996), así como mediante métodos de simulación (Smit *et al.*, 1995). Originalmente, los datos experimentales parecían indicar, por el contrario, que la densidad crítica de los n-alcanos de peso molecular alto alcanza un valor constante independiente del grado de polimerización. En este contexto, un estudio teórico del tema puede resultar particularmente interesante.

En la figura 7.10, presentamos una gráfica de la densidad crítica en función del grado de polimerización. Como se puede observar, los datos experimentales (círculos) muestran que la densidad crítica aumenta gradualmente hasta llegar al n-pentano, momento a partir del cual empieza a disminuir. Este comportamiento coincide con las predicciones de la teoría MW+CM, que predice tanto la existencia del máximo como su localización en torno al n-pentano.

Otro asunto interesante en el comportamiento crítico de los n-alcanos es la presencia

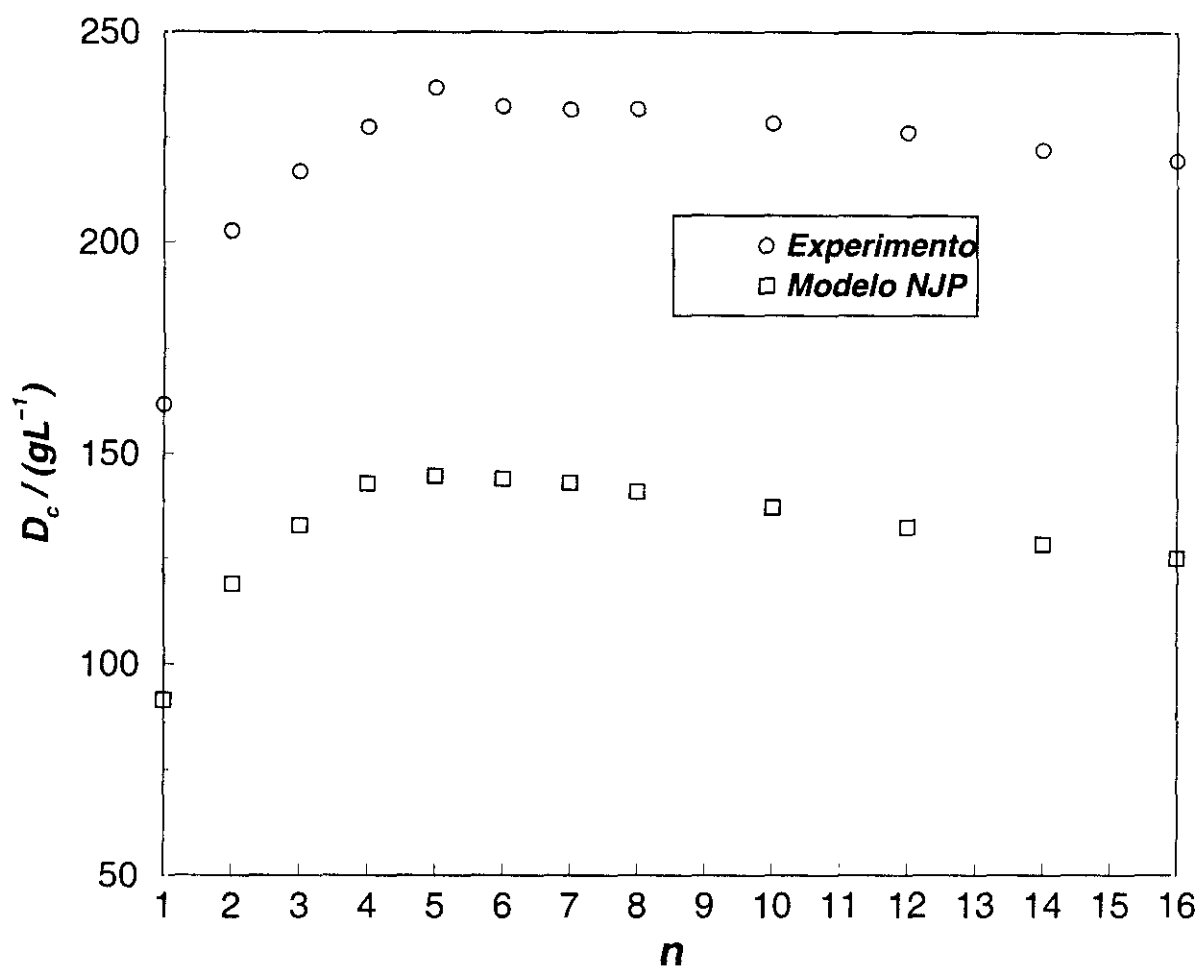


Figura 7.10: Densidad crítica, en unidades de g/L^{-1} , para alcanos lineales. Comparación entre datos experimentales (círculos) y la teoría MW+CM para el modelo NJP (cuadros). Del metano al n-octano, datos experimentales de Reid *et al.* (1987); del n-decano en adelante, datos experimentales de Ambrose y Tsonopoulos (1995)

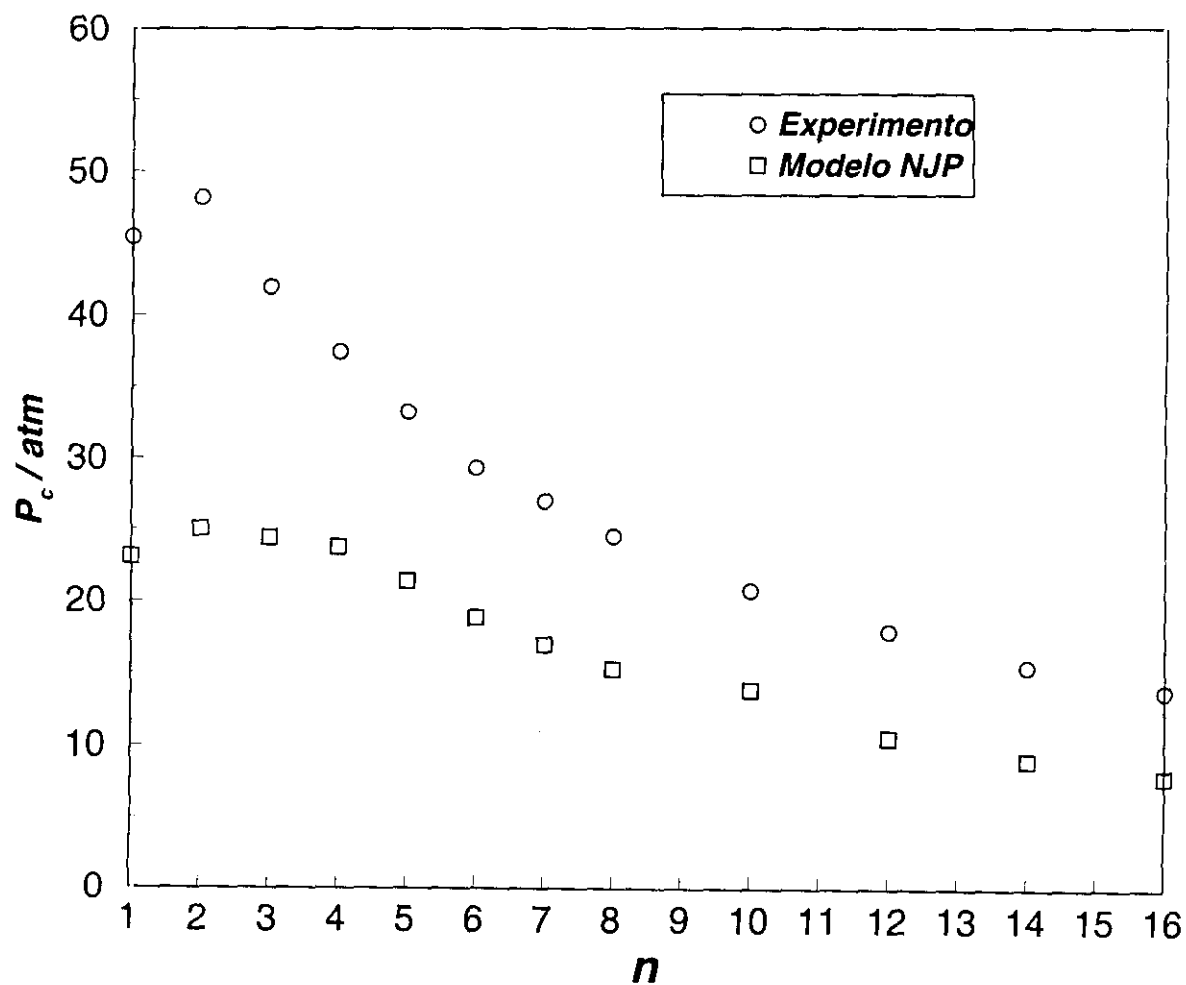


Figura 7.11: Presión crítica para alcanos lineales. Comparación entre datos experimentales (círculos) y la teoría MW+CM para el modelo NJP (cuadrados). Del metano al n-octano, datos experimentales de Reid *et al.* (1987); del n-decano en adelante, datos experimentales de Ambrose y Tsonopoulos (1995)

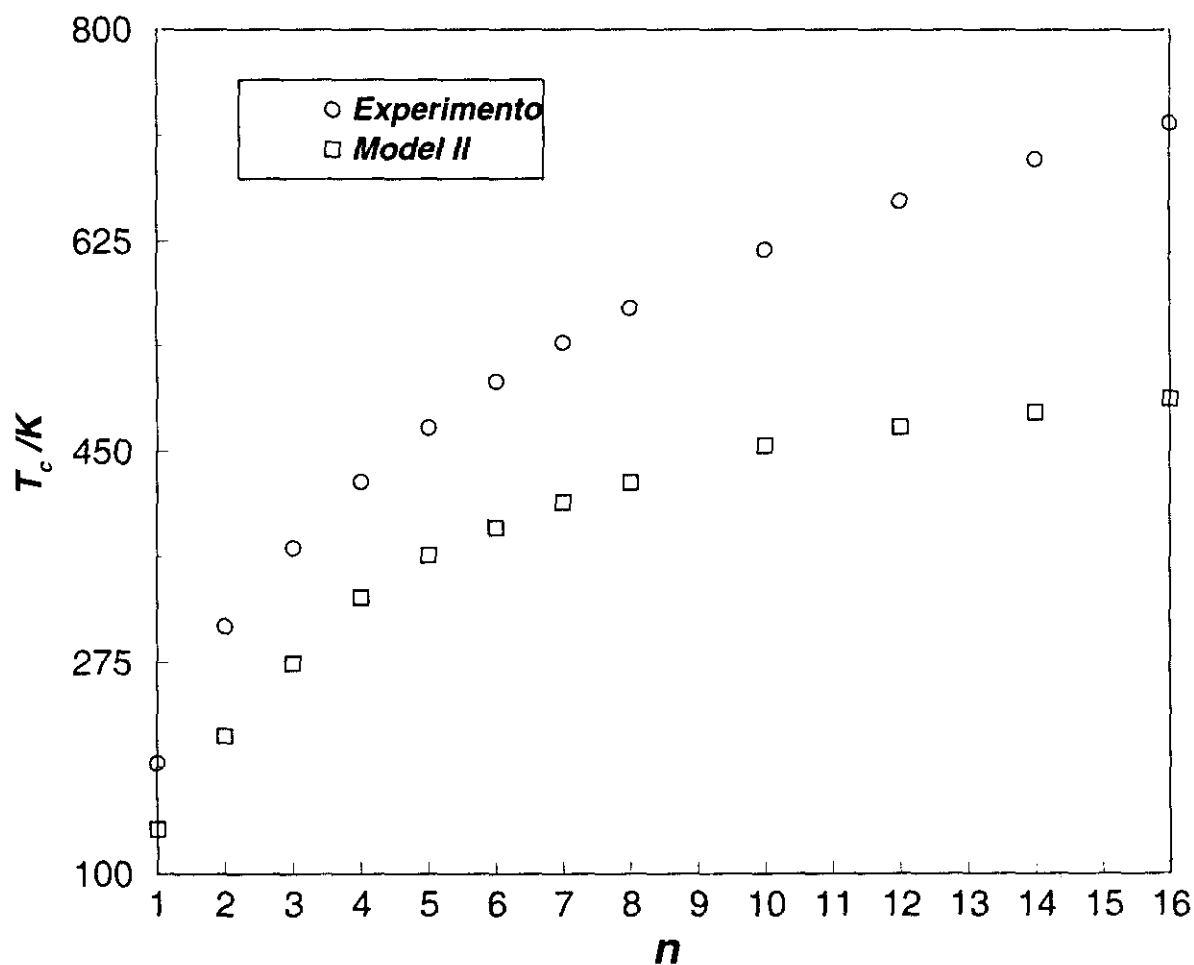


Figura 7.12: Temperatura crítica para alcanos lineales. Comparación entre datos experimentales (círculos) y la teoría MW+CM para el modelo NJP (cuadrados). Del metano al n-octano, datos experimentales de Reid *et al.* (1987); del n-decano en adelante, datos experimentales de Ambrose y Tsnopoulos (1995)

de un máximo en la presión crítica. Para ilustrar este punto, presentamos la figura 7.11, donde se muestra la presión crítica experimental (círculos), en función del grado de polimerización. Como se puede observar, la presión crítica aumenta al pasar del metano al etano, pero, a continuación, comienza a disminuir paulatinamente. Esta tendencia coincide de nuevo con las predicciones de la teoría MW+CM, tanto en lo que atañe a la presencia de un máximo como a su localización exacta a la altura del etano.

Consideremos finalmente las predicciones para la temperatura crítica, que mostramos en la figura 7.12. Como se puede observar, en el margen de n-alcános considerados, desde el metano al n-hexadecano, los datos experimentales muestran un aumento gradual, que coincide cualitativamente con las predicciones de la teoría.

Como queda patente, la teoría MW+CM es capaz de predecir los aspectos más sobresalientes del comportamiento de los n-alcános. En particular, la teoría es capaz de predecir la presencia de los máximos en la presión y la densidad críticas, así como su localización, en el etano, en el caso de la presión, y en torno al n-pentano en el caso de la densidad crítica.

Este comportamiento fue predicho por primera vez mediante una teoría microscópica en un trabajo anterior (Vega y MacDowell, 1996). En dicho trabajo, se evaluó la contribución de campo medio a la energía libre de un modo aproximado, suponiendo que todos los factores de campo medio son iguales a la unidad, independientemente de la sustancia. Mediante esta sencilla teoría, se puede mostrar que la condición para que aparezcan los máximos en la densidad y la presión críticas es que los monómeros que constituyen la molécula presenten solapamiento. Así pues, si en lugar de considerar un modelo de alcáno realista utilizásemos un modelo de esferas tangentes, no sería posible predecir los máximos en la presión y densidad críticas (Archer, Amos, Jackson y McLure, 1996). Además de la condición de solapamiento, se puede mostrar (Vega y MacDowell, 1996) que la presencia de un máximo en la densidad crítica requiere que la diferencia entre la masa de los monómeros terminales (CH_3) y los monómeros intermedios (CH_2) no sea demasiado grande. Análogamente, la presencia del máximo en la presión crítica requiere que la diferencia entre la energía de interacción del monómero terminal y los monómeros intermedios no sea demasiado grande. Todas estas conclusiones referentes al comportamiento crítico de modelos de moléculas flexibles se pueden determinar a partir de las ecuaciones 7.38 y 7.40.

7.3 Resumen

En este capítulo hemos formulado una teoría de perturbaciones para el estudio del comportamiento de la familia de los alcános. Por un lado, hemos descrito la energía libre del sistema de referencia mediante la ecuación modificada de Wertheim. Por otro lado, hemos descrito la contribución perturbativa a la energía libre mediante una aproximación de campo medio en la que la estructura del sistema de referencia a densidad nula

se evalúa exactamente. El resultado es una teoría microscópica en la que la única información necesaria son los parámetros esenciales del modelo, la longitud y ángulo de enlace, el potencial torsional y los parámetros ϵ y σ que caracterizan cada uno de los cuatro tipos de centros de interacción de un alcano.

Hemos aplicado la teoría descrita al estudio de las propiedades críticas de todos los isómeros del butano, pentano, hexano, heptano y octano, mostrando que proporciona predicciones cualitativamente correctas en la mayoría de los casos. Igualmente, hemos estudiado el equilibrio líquido-vapor de isómeros del hexano, mostrando que la teoría predice correctamente las diferencias cualitativas que presentan las curvas de densidad y presión de vapor. Así mismo, la teoría predice cualitativamente los máximos en la presión y densidad críticas que presentan los *n*-alcanos. La explicación microscópica de este fenómeno fue presentada recientemente (Vega y MacDowell, 1996).

A nuestro juicio, se trata de la primera vez que se aborda de un modo sistemático un estudio microscópico sobre las propiedades termodinámicas de los alcanos en general, y la primera vez que se describe a partir de primeros principios el efecto de la ramificación en las propiedades de los alcanos. El carácter esencialmente microscópico de la teoría formulada nos permite abordar el problema sin necesidad alguna de emplear datos experimentales, y con la única información de los parámetros del modelo bajo consideración, que son, en todos los casos, parámetros con una clara e inequívoca interpretación física. En este sentido, cabe recalcar que el buen acuerdo cualitativo se ha alcanzado empleando únicamente un juego de parámetros ϵ y σ para cada uno de los cuatro tipos de centros de interacción. Esto es particularmente meritorio, ya que recientes estudios de simulación sugieren la necesidad de emplear distintos parámetros para el grupo CH_3 dependiendo de la longitud de la cadena en la que se encuentre dicho grupo (Mackie, Tavitian, Boutin y Fuchs, 1997; Siepmann *et al.*, 1997). Si bien a lo largo de nuestro estudio observamos que, en efecto, era posible alcanzar un mejor acuerdo procediendo de esta manera, hemos evitado expresamente este proceder con el fin de mostrar que se puede alcanzar un acuerdo cualitativo sin necesidad de desarrollar modelos específicos para cada alcano, lo que desvirtuaría el carácter microscópico de la teoría.

En un momento en el que empiezan a proliferar los estudios en busca de un modelo de contribución de grupos para alcanos, realizados mediante costosos métodos de simulación, queremos recalcar la utilidad que supondría emplear teorías del tipo MW+CM para realizar predicciones cualitativas preliminares sobre la bondad de los distintos juegos de parámetros.

Capítulo 8

El Punto Crítico en el Límite de Tamaño Infinito

Introducción

En los dos capítulos anteriores, hemos estudiado el comportamiento crítico de alcanos de tamaño moderado. En este capítulo, vamos a estudiar cuales son las leyes de escala que determinan el comportamiento del punto crítico de un polímero en el límite de tamaños infinitos.

Desde un punto de vista científico, este tema resulta muy interesante, ya que, como hemos comentado, todos los polímeros de peso molecular elevado se descomponen mucho antes de alcanzar su temperatura crítica. En consecuencia, no hay medidas experimentales que permitan alcanzar una conclusión clara sobre este asunto, y el enfoque teórico resulta entonces indispensable. No se trata, sin embargo, de una pura cuestión académica. Al contrario, el conocimiento de las propiedades críticas de los polímeros tiene gran interés tecnológico, aun a pesar de que sus puntos críticos no sean accesibles. El motivo es que numerosas correlaciones ingenieriles precisan de esta información para predecir propiedades tan dispares como la viscosidad o la presión de vapor (Reid *et al.*, 1987).

A primera vista, podría parecer que el problema está ya resuelto desde hace tiempo. En efecto, la teoría de Flory-Huggins, que data del año 41, predice que la densidad crítica se hace cada vez más pequeña a medida que aumenta el tamaño del polímero, y que la temperatura crítica en el límite de polimerización infinita alcanza un límite asintótico, la llamada temperatura Θ , que resulta ser igual a la temperatura de Boyle, en la que se anula el segundo coeficiente del virial. Sin embargo, la teoría de Flory-Huggins fue ideada para un modelo de polímero en disolución, y no está del todo claro que las conclusiones de esta teoría se puedan extender sin más al caso de un polímero puro (Chatterjee y Schweizer, 1998). Aunque intuitivamente no hay dificultad en sustituir

los puntos de red, que representan al disolvente, por huecos, que representarían el vacío, desde un punto de vista formal el punto crítico en una disolución es el resultado de inestabilidades materiales (fluctuaciones de masa), mientras que el punto crítico de un fluido puro es el resultado de inestabilidades mecánicas (fluctuaciones del volumen) (ver, por ejemplo Rowlinson y Swinton, 1982).

Desde un punto de vista práctico, la predicción de las propiedades críticas de polímeros de tamaño muy grande, como por ejemplo, el polimetileno, ha venido realizándose sobre todo a partir de correlaciones más o menos empíricas, basadas en los puntos críticos conocidos de los primeros miembros de la serie de los alcanos. Sin embargo, hasta finales de la década de los 80, sólo se conocían las propiedades críticas de los 10 primeros miembros de la serie, ya que, como hemos comentado, los miembros de peso molecular superior no son estables en el punto crítico. Utilizando esta información limitada, se han propuesto correlaciones que predicen, por ejemplo, una presión crítica finita (Tan y Rode, 1995), una temperatura crítica infinita (Korsten, 1998), o una densidad (máscica) crítica finita (Tsonopoulos, 1987; Nakanishi, Kurata y Tamura, 1960; Korsten, 1998), comportamientos que contrastan claramente con las predicciones de la teoría Flory-Huggins. En otras ocasiones, por el contrario, se han utilizado ecuaciones de estado para predecir las propiedades críticas del polimetileno. Por ejemplo, Tsonopoulos y Tan (1993) han empleado la conocida ecuación de Flory, Orwoll y Vrij (1964a) y han llegado a la conclusión de que tanto la densidad crítica en unidades de masa por volumen como la presión crítica, alcanzan un valor constante, mientras que el factor de compresibilidad crítico diverge y alcanza valores infinitos. Sin embargo, la validez de este tratamiento es cuestionable, ya que la teoría FOV no es apropiada para describir un fluido a bajas densidades.¹

Curiosamente, y a pesar de su interés, este tema apenas ha sido abordado desde el punto de vista de las más recientes teorías, como la teoría PRISM, la teoría Generalizada de Flory o la teoría de Wertheim. En este contexto, una de las pocas excepciones es un trabajo de Chatterjee y Schweizer (1998), en el que se aborda el problema desde la perspectiva de la teoría PRISM. Los resultados de este estudio no son del todo concluyentes, ya que se alcanzan resultados muy diferentes dependiendo de la relación de cierre empleada para resolver la ecuación PRISM. Por otro lado, Nikitin *et al.* (1997) han propuesto recientemente una sencilla versión de la teoría de Wertheim y han estudiado el comportamiento crítico del polimetileno, alcanzando las mismas conclusiones que la teoría de Flory-Huggins en cuanto a la densidad crítica.

En este capítulo vamos a hacer un estudio teórico en profundidad sobre esta interesante cuestión. En el primer apartado, abordaremos el problema desde el punto de vista de la teoría MW+CM, y mostraremos que esta teoría predice una densidad crítica

¹"...the traditional quest for an all-embracing equation of state, applicable to vapor and liquid alike, is not an objective of the present development ... , the vapor obviously is excluded from consideration". Flory *et al.* (1964a), en referencia a la teoría FOV.

que tiende a cero según aumenta el tamaño de las moléculas. En el siguiente apartado, consideraremos, también a nivel teórico, las predicciones de la teoría de Wertheim y observaremos que coincide plenamente con las predicciones de la teoría Flory-Huggins en cuanto a la densidad y la temperatura crítica. El uso de una teoría en el continuo (en oposición a una teoría de red, como la de Flory-Huggins), nos permitirá también realizar predicciones para la presión y el factor de compresibilidad críticos. A continuación, intentaremos ilustrar la plausibilidad de las predicciones de la teoría de Wertheim mediante resultados de simulación. Finalmente, cerramos este capítulo con un apartado en el que estudiamos el efecto del alcance del potencial en el punto Θ .

8.1 Comportamiento crítico asintótico según la teoría MW+CM

Como vimos en el apartado 7.1.3, el punto crítico es aquel estado termodinámico en el que se cumplen las siguientes condiciones:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_c} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \end{cases} \quad (8.1)$$

Cuando se resuelven estas condiciones para el caso particular de la ecuación MW+CM (Ec. 7.31), se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} \frac{\mathcal{V}k_B T_c}{a_{vdw}} - h_1(y_c; \alpha) = 0 \\ \frac{\mathcal{V}k_B T_c}{a_{vdw}} - h_2(y_c; \alpha) = 0 \end{cases} \quad (8.2)$$

Considerando que los parámetros moleculares, α , \mathcal{V} y a_{vdw} son independientes de la temperatura, este sistema de ecuaciones se puede desacoplar en dos sistemas de una ecuación y una incógnita. Esto se consigue despejando T en cada una de las ecuaciones del sistema y dividiendo a continuación la una por la otra. De este modo, se consigue la ecuación que determina la fracción de empaquetado crítica, y_c , que resulta depender de α únicamente:

$$F(y_c; \alpha) = 0 \quad (8.3)$$

donde la función $F(y_c; \alpha)$ se define como:

$$F(y; \alpha) = h_1(y; \alpha)/h_2(y; \alpha) - 1 \quad (8.4)$$

8.1.1 Fracción de empaquetado crítica

Para estudiar la condición de punto crítico en el límite de polimerización infinita, debemos resolver la ecuación 8.3 en el límite en el que $\alpha \rightarrow \infty$. Con este fin, definimos la variable auxiliar $w = 1/\alpha$, y hacemos un desarrollo de Taylor de la función $F(y; w)$ en torno a $w = 0$:

$$F(y; w) = F(y; 0) + F_w(y; 0)w + \mathcal{O}(w^2) \quad (8.5)$$

donde F_w indica la derivada de la función F con respecto a w . Sustituyendo el desarrollo en serie (truncado en primer orden) de la función F en la condición de fracción de empaquetado crítica, se obtiene:

$$F(y_c; 0) + F_w(y_c; 0)w = 0 \quad (8.6)$$

Por lo tanto, conocido el valor de y_c , el valor de w correspondiente es:

$$w(y_c) = -\frac{F(y_c; w=0)}{F_w(y_c; w=0)} \quad (8.7)$$

Como sabemos, la fracción de empaquetado es la fracción de volumen del sistema ocupada por el fluido. Por lo tanto, y es siempre menor que la unidad, y en el mejor de los casos puede llegar a valer ≈ 0.74 . En la práctica, las fracciones de empaquetado críticas que se suelen obtener en fluidos sencillos son del orden de ≈ 0.12 . En estas circunstancias, la función $w(y_c)$ se puede expresar como un desarrollo en series de Taylor en torno a $y_c = 0$:

$$w(y_c) = w(0) + w_{y_c}y_c + w_{2y_c}y_c^2 + \mathcal{O}(y_c^3) \quad (8.8)$$

Al evaluar los distintos coeficientes de esta serie, resulta que los dos primeros términos se anulan, obteniéndose:

$$w(y_c) = \frac{87}{2}y_c^2 - \frac{587}{8}y_c^3 + \mathcal{O}(y_c^4) \quad (8.9)$$

Esta ecuación indica que, para cadenas muy grandes, en las que w tiende a cero, la fracción de empaquetado crítica también debe tender a cero necesariamente. Para obtener la ley de escala con la que y_c tiende a cero, truncamos la serie en segundo orden y obtenemos:

$$y_c(\alpha) = \sqrt{\frac{2}{87\alpha}} \quad (8.10)$$

lo que muestra que y_c tiende a cero como el inverso de la raíz cuadrada de α . Puesto que la fracción de empaquetado está relacionada con la densidad, $y = \rho\mathcal{V}$, determinamos que la densidad crítica debe necesariamente tender a cero.

8.1.2 Temperatura crítica

Una vez conocida la fracción de empaquetado crítica, la temperatura crítica se puede determinar empleando la siguiente ecuación:

$$\frac{k_B T_c \mathcal{V}}{a_{vdw}} = h^*(\alpha) \quad (8.11)$$

donde $h^*(\alpha) \equiv h_i(y_c(\alpha); \alpha)$, mientras que h_i representa cualquiera de las ecuaciones del sistema 8.2. Haciendo ahora un desarrollo de Taylor de h^* en torno a $w = 0$, resulta que el término de orden cero en w es nulo, con lo que se obtiene:

$$h^*(w) = \frac{1}{3}w + \mathcal{O}(w^2) \quad (8.12)$$

En consecuencia, concluimos que la función h^* tiende a cero en el límite de polimerización infinita, cuando $\alpha \rightarrow \infty$. Empleando la ecuación anterior, obtenemos, por tanto, que la temperatura crítica en el límite de polimerización infinita viene dada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T_c = \frac{1}{3} \frac{a_{vdw}}{k_B \mathcal{V} \alpha} \quad (8.13)$$

Como vemos, la teoría MW+CM predice una temperatura crítica asintótica que es directamente proporcional a a_{vdw} e inversamente proporcional a \mathcal{V} y α . Desgraciadamente, la teoría MW+CM no dice nada sobre el valor que deben tomar los parámetros α , \mathcal{V} y a_{vdw} , con lo que se hace necesario determinar las leyes de escala de estos parámetros por otros métodos. En un trabajo anterior (Vega y MacDowell, 1996), supusimos $a_{vdw} \propto n^2$, $\mathcal{V} \propto n$ y $\alpha \propto n$. Mediante estas sencillas leyes de escala, la teoría sugiere una temperatura crítica finita en el límite de polimerización infinita. Sin embargo, aunque podríamos esperar que el volumen molecular sea una función lineal de n , no resulta trivial que las leyes de escala de α y a_{vdw} sean tan sencillas como las que propusimos en aquel trabajo.

En ausencia de unas leyes de escala conocidas para α y a_{vdw} , puede resultar útil emplear la relación entre el parámetro α y el segundo coeficiente del virial del sistema de referencia, B_2^0 . En efecto, de acuerdo a la ecuación 6.15, el parámetro de no-esfericidad y el segundo coeficiente del virial están relacionados mediante la siguiente ecuación:

$$3\alpha + 1 = B_2^0 / \mathcal{V} \quad (8.14)$$

Sustituyendo esta ecuación en la expresión para T_c , obtenemos:

$$T_c = \frac{a_{vdw}}{k_B (B_2^0 - \mathcal{V})} \quad (8.15)$$

Ahora bien, en el límite en el que las moléculas son muy grandes, es de esperar que B_2^0 , que es el volumen que una molécula excluye a otra, sea mucho más grande que el propio volumen molecular. En tal caso, la temperatura crítica es:

$$T_c = \frac{a_{vdw}}{k_B B_2^0} (1 - \mathcal{V}/B_2^0 + \dots) \quad (8.16)$$

Por otro lado, es sencillo mostrar que, de acuerdo a la teoría MW+CM, el segundo coeficiente del virial viene dado por la siguiente expresión:

$$B_2 = B_2^0 - \frac{a_{vdw}}{k_B T} \quad (8.17)$$

Utilizando esta relación, se deduce que la temperatura de Boyle del polímero es $T_B = a_{vdw}/k_B B_2^0$. Este último resultado muestra que a medida que la molécula aumenta de tamaño, su temperatura crítica es cada vez más próxima a su temperatura de Boyle y que, en el límite de tamaño infinito, ambas son iguales. La teoría MW+CM no es capaz, sin embargo, de predecir si la temperatura de Boyle del polímero alcanza o no un valor finito. Para que ésto sea así, es necesario que la constante de Van der Waals del polímero presente la misma ley de escala que el segundo coeficiente del virial del sistema de referencia, cuestión que puede parecer plausible pero que no estamos en disposición de confirmar categóricamente.

8.1.3 Presión Crítica

En un trabajo reciente (Vega y MacDowell, 1996) hemos mostrado que la ecuación MW+CM predice que, en el límite de tamaños infinitos, el factor de compresibilidad crítico tiende a un valor finito, igual a 1/3. Posteriormente, mostraremos que este resultado es característico de cualquier ecuación de estado en la que el valor de B_2^i aumente con el grado de polimerización más rápidamente que B_{i+1} . Por brevedad, supondremos de momento que este resultado es correcto, sin demostrarlo. De este modo, considerando que $Z_c = \beta p_c / \rho_c$, y empleando las ecuaciones 8.10 y 8.13, deducimos que la presión crítica en el límite de polimerización infinita es:

$$p_c = \frac{1}{9} \sqrt{\frac{2}{87}} \frac{a_{vdw}}{\mathcal{V}^2 \alpha^{3/2}} \quad (8.18)$$

Al igual que en el caso de la temperatura crítica, nos encontramos que la dependencia de la presión crítica con el grado de polimerización es el resultado de un compromiso entre las dependencias de a_{vdw} , \mathcal{V} y α con el tamaño del polímero. Si bien es presumible que $\mathcal{V}^2 \alpha^{3/2}$ aumente más rápidamente que a_{vdw} , lo que indicaría una presión crítica tendiente a cero, la teoría MW+CM no permite llegar a una conclusión definitiva en este sentido.

8.2 Comportamiento crítico asintótico según la teoría de Wertheim

En el apartado anterior hemos utilizado la ecuación MW+CM para obtener expresiones para las propiedades críticas de un polímero de gran tamaño en función de sus parámetros moleculares. En este apartado trataremos de obtener expresiones similares, pero empleando para ello la Ecuación de Wertheim. Este tratamiento presenta la ventaja de que la Ecuación de Wertheim no requiere ningún parámetro molecular que sea necesario determinar a priori. Por el contrario, la dependencia de esta ecuación con la temperatura es bastante más complicada que en el caso de la ecuación MW+CM, por lo que resulta excesivamente complicado obtener expresiones generales para las propiedades críticas. Para obviar esta dificultad, nos será necesario primero suponer que la densidad crítica es suficientemente pequeña, de tal modo que podemos utilizar la serie del virial truncada en tercer orden para determinar la ecuación de estado. Posteriormente, comprobaremos que en efecto, esta suposición está justificada.

8.2.1 El punto crítico según la ecuación del virial

Como hemos dicho, supondremos por el momento que la densidad crítica es suficientemente pequeña, de tal modo que podemos aproximar la ecuación de estado mediante una serie del virial truncada en tercer orden:

$$p/k_B T = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 \quad (8.19)$$

Aplicando las condiciones de punto crítico (Ec. 8.1) sobre esta ecuación, obtenemos la condición de punto crítico en términos de los coeficientes del virial del sistema:

$$\begin{cases} 1 + 2B_2\rho + 3B_3\rho^2 &= 0 \\ 2B_2 + 6B_3\rho &= 0 \end{cases} \quad (8.20)$$

Empleando la segunda condición, obtenemos que la densidad crítica en el punto crítico es:

$$\rho_c = -\frac{B_2}{3B_3} \quad (8.21)$$

Esta ecuación muestra que B_2 y B_3 deben tener distinto signo en el punto crítico, ya que, naturalmente, la densidad debe ser de signo positivo. Alternativamente, sustituyendo la segunda condición en la primera, se obtiene:

$$\rho_c = \sqrt{\frac{1}{3B_3}} \quad (8.22)$$

Obsérvese que la ecuación 8.21 indica que B_2 y B_3 deben tener distinto signo en el punto crítico, mientras que la ecuación 8.22 muestra que B_3 debe ser positivo.

Para obtener una condición para la temperatura crítica, se sustituye la ecuación 8.22 en la segunda condición de punto crítico, de donde,

$$B_2(T_c) + \sqrt{3B_3(T_c)} = 0 \quad (8.23)$$

Para determinar en qué condiciones nos está permitido utilizar la ecuación 8.19 para evaluar la presión en torno del punto crítico, consideremos el factor de compresibilidad, expresado como un desarrollo en series del virial:

$$Z = 1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + \sum_{i=4} B_i\rho^{i-1} \quad (8.24)$$

Si ahora particularizamos para el caso del punto crítico, sustituyendo la ecuación 8.21 en el término lineal en la densidad y 8.22 en los restantes términos, se obtiene:

$$Z_c = 1 - \frac{B_2^2}{B_3} + \frac{1}{3} + \sum_{i=4} B_i / \left(\sqrt{3B_3} \right)^{i-1} \quad (8.25)$$

Esta ecuación muestra claramente que los tres primeros términos de la serie del virial son suficientes para describir la ecuación de estado en el entorno del punto crítico, con tal de que la sumatoria de la derecha se torne muy pequeña frente a la unidad. Alternativamente, empleando la ecuación 8.23, en la que se muestra que en el punto crítico $B_2^2 = 3B_3$, obtenemos el sorprendente resultado de que los dos primeros términos de la serie del virial en el punto crítico se anulan exactamente, de tal modo que,

$$Z_c = \frac{1}{3} + \sum_{i=4} B_i / (B_2)^{i-1} \quad (8.26)$$

Así pues, llegamos a la conclusión de que el factor de compresibilidad crítico en el límite de polimerización infinita es universal siempre y cuando se cumpla que:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} B_i / (B_2)^{i-1} \rightarrow 0 \quad \forall i \geq 4 \quad (8.27)$$

Desgraciadamente, nuestro conocimiento sobre los coeficientes del virial es insuficiente para determinar si esta condición se cumple generalmente. Para el caso particular de moléculas rígidas, como los esferocilindros, en los que la longitud molecular aumenta linealmente con el grado de polimerización, Onsager (1949) sugirió hace tiempo que esta relación es válida, hipótesis que se ha comprobado posteriormente mediante cálculos numéricos (Frenkel, 1988; Lubaig, 1999). En cuanto al caso que nos atañe, moléculas flexibles en las que las dimensiones de la cadena no aumentan linealmente con el grado de polimerización, la cuestión es mucha más delicada. Actualmente, se han realizado

cálculos numéricos de B_2 y en menor medida, de B_3 (Bruns, 1997; Dickman, 1989) pero no existe ningún estudio de simulación numérica en el que se haya determinado con seguridad la ley de escala del cuarto y sucesivos coeficientes del virial. En cualquier caso, la mayoría de los estudios sobre coeficientes del virial se han realizado en el régimen de volumen excluido, en el que las interacciones atractivas son despreciables, mientras que parece natural suponer que en el punto crítico debe haber cierta contribución importante de las interacciones atractivas, al menos al nivel de B_2 .

A falta de un conocimiento exacto sobre esta cuestión, vamos a abordar el problema desde el punto de vista de las predicciones de la teoría de Wertheim.

8.2.2 Coeficientes del virial según la ecuación de Wertheim

Como vimos en el apartado 3.2.5, la expresión general para la ecuación de Wertheim en el límite de asociación completa es:

$$Z = nZ_0 - (n-1)\left[1 + \rho_0 \frac{\partial \ln \delta}{\partial \rho_0}\right] \quad (8.28)$$

donde Z_0 es el factor de compresibilidad de un sistema de referencia formado por los monómeros sin enlazar, y ρ_0 es la densidad de los mismos. Con el fin de determinar los coeficientes del virial de acuerdo a la ecuación de Wertheim, nos resultará más útil reescribir esta ecuación del siguiente modo:

$$Z = 1 + nZ_0^{res} - (n-1)\rho_0 \frac{\partial \ln \delta}{\partial \rho_0} \quad (8.29)$$

donde Z_0^{res} es la parte residual del factor de compresibilidad del sistema de referencia, cuyo desarrollo en series del virial toma la forma:

$$Z_0^{res} = b_2\rho_0 + b_3\rho_0^2 + \dots \quad (8.30)$$

Igualmente, podemos hacer un desarrollo en potencias de la densidad del término $\partial \ln \delta / \partial \rho_0$, de tal modo que:

$$\frac{\partial \ln \delta}{\partial \rho_0} = a_2 + a_3\rho_0 + \dots \quad (8.31)$$

Sustituyendo estas dos últimas ecuaciones en la ecuación 8.29, y ordenando los términos de igual orden en ρ_0 , se obtiene:

$$Z = 1 + [nb_2 - (n-1)a_2]\rho_0 + [nb_3 - (n-1)a_3]\rho_0^2 + \dots \quad (8.32)$$

En términos de la densidad de moléculas, $\rho = n\rho_0$, esta ecuación es:

$$Z = 1 + n^2\left[b_2 - \frac{n-1}{n}a_2\right]\rho + n^3\left[b_3 - \frac{n-1}{n}a_3\right]\rho^2 + \dots \quad (8.33)$$

Finalmente, comparando esta ecuación con la ecuación del virial en términos de la densidad molecular, obtenemos que los coeficientes del virial son:

$$B_2 = n^2 \left[b_2 - \frac{n-1}{n} a_2 \right] \quad (8.34)$$

$$B_3 = n^3 \left[b_3 - \frac{n-1}{n} a_3 \right] \quad (8.35)$$

Análogamente, es sencillo demostrar que los restantes coeficientes del virial que predice la ecuación de Wertheim toman la forma:

$$B_i = n^i \left[b_i - \frac{n-1}{n} a_i \right] \quad (8.36)$$

De acuerdo a esta relación, podemos concluir que la ecuación de Wertheim satisface la condición 8.27, y por lo tanto, podemos estudiar el comportamiento crítico que predice en el límite de polimerización infinita, empleando el desarrollo en coeficientes del virial de la ecuación 8.19.

8.2.3 Leyes de escala para las propiedades críticas

Una vez demostrada la aplicabilidad de la ecuación 8.19, podemos emplear la ecuación 8.23 para determinar la temperatura crítica, utilizando con tal fin, las expresiones 8.34 y 8.35 para los coeficientes del virial. El problema es que la dependencia de b_2 y a_2 con la temperatura es generalmente muy complicada, con lo que la ecuación 8.23 solo se podría resolver numéricamente. Para obviar este problema, nos será necesario linealizar las expresiones para B_2 y B_3 con respecto a la temperatura. Así pues, supongamos por el momento que en el límite de polimerización infinita el polímero alcanza una temperatura crítica asintótica, que llamaremos Θ , en analogía con el sistema polímero + disolvente. En tal caso, haciendo un desarrollo en series de Taylor de B_2 y B_3 en torno a Θ , y particularizando para el límite en el que $n \rightarrow \infty$, obtenemos:

$$\begin{aligned} B_2(T) &= n^2 (C_2 - C'_2 \Delta T) \\ B_3(T) &= n^3 (C_3 - C'_3 \Delta T) \end{aligned} \quad (8.37)$$

donde $\Delta T = \Theta - T$, mientras que

$$C_i = b_i(\Theta) - a_i(\Theta) \quad (8.38)$$

y C'_i son las correspondientes derivadas, valoradas también, naturalmente, en $T = \Theta$.

Sustituyendo las expresiones para los coeficientes del virial linealizados (Ec. 8.34 y 8.35) en la ecuación 8.23, se obtiene una ecuación cuadrática para ΔT cuya raíz nos da $\Delta T_c = \Theta - T_c$:

$$\Delta T_c(n) - \frac{C_2}{C'_2} = \pm \frac{1}{2C'_2} \left(12C_2'^2 C_3 - 12C_2 C_2' C_3' + 9C_3'^2 \frac{1}{n} \right)^{1/2} \frac{1}{n^{1/2}} - \frac{3C_3'}{2C_2'^2} \frac{1}{n} \quad (8.39)$$

Esta ecuación muestra que ΔT_c alcanza un valor asintótico en el límite en el que $n \rightarrow \infty$, ya que el miembro de la derecha se hace despreciable en tales condiciones. Además, la condición necesaria para que T_c alcance un valor asintótico igual a Θ se cumple sólo si C_2 se anula. Para mostrar que C_2 realmente puede llegar a anularse, comparamos la ecuación 8.38 con la ecuación 8.34, lo que nos permite mostrar que C_2 está estrechamente relacionado con B_2 en el límite de polimerización infinita:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} B_2(\Theta) = n^2 C_2 \quad (8.40)$$

En consecuencia, deducimos que C_2 debe anularse precisamente si Θ es igual a la temperatura de Boyle del polímero de tamaño infinito, T_B^∞ . A partir de la definición de C_2 , se muestra que esta temperatura se alcanza cuando se cumple la siguiente condición:

$$b_2(T_B^\infty) - a_2(T_B^\infty) = 0 \quad (8.41)$$

Podemos concluir, por tanto, que la ecuación de Wertheim predice una temperatura crítica asintótica igual a T_B^∞ . Además, considerando la ecuación 8.39, se puede observar que este límite asintótico se alcanza en primer orden como $n^{-1/2}$ y en segundo orden como n^{-1} , que es la misma dependencia que predice la teoría de Flory-Huggins.

El caso de la densidad crítica es más sencillo. Sustituyendo la ecuación 8.35 en la condición 8.22, se deduce inmediatamente que:

$$\rho_c(n) \propto n^{-3/2} \quad (8.42)$$

En consecuencia, la densidad crítica en unidades de masa por volumen decae hacia cero como $n^{-1/2}$, tal y como predice la teoría de Flory-Huggins.

Por otro lado, considerando que la temperatura crítica tiende a un límite asintótico, que $\rho_c(n) \propto n^{-3/2}$ y que $Z_c \approx 1/3$, deducimos también que la presión crítica en el límite de polimerización infinita tiende a cero como $n^{-3/2}$.

Es importante hacer hincapié en el hecho de que los argumentos precedentes son completamente independientes de la descripción que se haga del fluido de referencia (en cuanto a termodinámica y estructura). Como ejemplo, podemos considerar la sencilla versión de la teoría de Wertheim que han propuesto Nikitin *et al.* (1996). Estos autores han descrito la ecuación de estado del sistema de referencia mediante la clásica ecuación de Van der Waals y han supuesto que δ es una constante independiente de la densidad. En tales circunstancias, a_2 es nula para cualquier temperatura. Sin embargo, la ecuación 8.41 predice aún así que se debe alcanzar una temperatura crítica asintótica, que se determina mediante la condición $b_2(T_B^\infty) = 0$. Naturalmente, esta condición se obedece a la temperatura de Boyle del sistema de referencia. También puede resultar interesante comentar que empleando la ecuación MW+CM y suponiendo una dependencia cuadrática del parámetro a_{vdw} y una dependencia lineal de los parámetros α y \mathcal{V} , se predicen exactamente las mismas leyes de escala para las propiedades críticas que las enunciadas aquí (Vega y MacDowell, 1996).

8.2.4 Predicción del punto Θ a partir de la teoría de Wertheim

En el apartado anterior mostramos que, según la teoría de Wertheim, la temperatura crítica de un polímero de tamaño infinito es igual a la temperatura en la que se anula el segundo coeficiente del virial. Considerando la expresión para el segundo coeficiente del virial de un polímero según la teoría de Wertheim, mostramos que dicha temperatura se puede determinar mediante la siguiente condición:

$$b_2(\Theta) - a_2(\Theta) = 0 \quad (8.43)$$

Esta ecuación resulta muy atractiva, porque sugiere la posibilidad de estimar el punto Θ sin necesidad de conocer en detalle la ecuación de estado del sistema, sino solamente propiedades tan sencillas como b_2 , que es el segundo coeficiente del virial de los monómeros que constituyen la cadena.

A continuación vamos a explorar en más detalle esta ecuación, con el fin de estimar la posibilidad de emplearla para determinar la temperatura Θ de cadenas de polímeros. En primer lugar, vamos a mostrar que el coeficiente a_2 se puede expresar de manera sencilla en términos de propiedades conocidas del sistema de referencia.

Expresión de a_2 en términos de propiedades del sistema de referencia

Por definición (ver Ec. 8.31), el coeficiente a_2 es la derivada de $\ln \delta$ valorada a densidad nula:

$$a_2 = \left. \frac{\partial \ln \delta}{\partial \rho_0} \right|_{\rho_0=0} \quad (8.44)$$

o, alternativamente,

$$a_2 = \left. \frac{1}{\delta_0} \frac{\partial \delta}{\partial \rho_0} \right|_{\rho_0=0} \quad (8.45)$$

donde, como se recordará, δ es la “fuerza de asociación” y δ_0 la fuerza de asociación evaluada a densidad nula. Para el caso que nos ocupa, en el que la asociación es completa (ver Ec. 3.54),

$$\delta = \int_v g_0(\mathbf{r}_{12}) \exp(-\beta \Phi(\mathbf{r}_{12})) d\mathbf{r}_{12} \quad (8.46)$$

siendo g_0 la función de distribución par del sistema de referencia y Φ el potencial responsable de la asociación entre monómeros.

Con el fin de evaluar a_2 , consideremos el desarrollo en series de Taylor de la función de distribución par:

$$g_0(\mathbf{r}_{12}; \rho_0) = g_0(\mathbf{r}_{12}; \rho_0 = 0) + \rho g'_0(\mathbf{r}_{12}; \rho_0 = 0) + \dots \quad (8.47)$$

Los dos primeros términos del desarrollo de Taylor de la ecuación anterior son (McQuarrie, 1976):

$$g_0(\mathbf{r}_{12}; \rho_0 = 0) = e^{-\beta u_0} \quad (8.48)$$

$$g'_0(\mathbf{r}_{12}; \rho_0 = 0) = e^{-\beta u_0} \int f(\mathbf{r}_{13}) f(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3 \quad (8.49)$$

donde f es la función de Mayer del sistema de referencia, $f = e^{-\beta u_0} - 1$. Utilizando el primer término del desarrollo de Taylor para determinar δ_0 , y el segundo para determinar $\partial\delta/\partial\rho_0|_{\rho_0=0}$, obtenemos:

$$\delta_0 = \int e^{-\beta u(\mathbf{r}_{12})} d\mathbf{r}_{12} \quad (8.50)$$

y

$$\frac{\partial\delta}{\partial\rho_0} \Big|_{\rho_0=0} = \int e^{-\beta u(\mathbf{r}_{12})} \left[\int f(\mathbf{r}_{13}) f(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3 \right] d\mathbf{r}_{12} \quad (8.51)$$

Con el fin de simplificar esta última expresión, desarrollamos las funciones de Mayer en términos de sus correspondientes factores de Boltzman, sumamos y restamos la unidad e integramos sobre el espacio del vector \mathbf{r}_3 . Procediendo de esta manera, es sencillo mostrar que:

$$\int f(\mathbf{r}_{13}) f(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3 = 4b_2 - 2b_2^{md}(\ell_{12}) \quad (8.52)$$

donde $b_2^{md}(\ell_{12})$ es el segundo coeficiente del virial entre un monómero y un dímero con longitud de enlace ℓ_{12} . Sustituyendo las ecuaciones 8.50, 8.51 y 8.52 en la ecuación 8.45, obtenemos la siguiente expresión para a_2 ,

$$a_2 = \frac{\int e^{-\beta u(\mathbf{r}_{12})} [4b_2 - 2b_2^{md}(\ell_{12})] d\mathbf{r}_{12}}{\int e^{-\beta u(\mathbf{r}_{12})} d\mathbf{r}_{12}} \quad (8.53)$$

En esta ecuación podemos reconocer un promedio del término entre corchetes sobre la distribución canónica de conformaciones intramoleculares del dímero, con lo que llegamos finalmente a la expresión:

$$a_2 = 4b_2 - 2b_2^{md} \quad (8.54)$$

donde b_2^{md} es el segundo coeficiente del virial entre un monómero y un dímero con potencial intramolecular $u(\mathbf{r}_{12})$

Expresión implícita para la temperatura Θ

Sustituyendo la ecuación anterior en la condición para el punto crítico del polímero de tamaño infinito, Ec. 8.43, obtenemos que la temperatura Θ se puede determinar sencillamente en términos de los coeficientes del virial monómero-monómero y monómero-dímero (Vega y MacDowell, 2000):

$$b_2(\Theta) - \frac{2}{3}b_2^{md}(\Theta) = 0 \quad (8.55)$$

Esta ecuación es realmente interesante, ya que demuestra la posibilidad de estimar el punto Θ de distintos modelos de polímeros sin necesidad de implementar la ecuación de Wertheim correspondiente, lo que exige conocer con detalle la ecuación de estado del sistema de referencia, así como su estructura. Al contrario, esta expresión muestra que es posible determinar el punto Θ a partir de unos sencillos coeficientes del virial entre monómeros, que se pueden evaluar fácilmente por integración numérica o incluso, en ciertas ocasiones, analíticamente. En el apartado 8.4, emplearemos esta ecuación para estudiar el punto Θ de un modelo de polímero formado por centros de interacción de tipo pozo cuadrado.

8.3 Estudio de un modelo idealizado de polímero

En el apartado anterior hemos mostrado que la teoría de Wertheim es capaz de proporcionar predicciones inequívocas en cuanto al comportamiento crítico en el límite de polimerización infinita. Estas predicciones, sin embargo, no pueden ser corroboradas mediante datos experimentales, ya que los polímeros conocidos se descomponen antes de alcanzar su punto crítico. Por otro lado, los experimentos de simulación (Escobedo y de Pablo, 1996; Sheng, Panagiotopoulos, Kumar y Szleifer, 1994; Wilding, Müller y Binder, 1996; Mackie, Panagiotopoulos y Kumar, 1995) tampoco son del todo concluyentes, debido a las dificultades técnicas que supone simular polímeros de más de 100 monómeros, aunque parecen apoyar en todos los casos las conclusiones enunciadas anteriormente, al menos en lo que se refiere al decaimiento monótono de la densidad crítica. A falta de datos definitivos que permitan corroborar las predicciones de la teoría de Wertheim, vamos a mostrar aquí claras evidencias de que dichas predicciones son, en efecto, correctas. Con este fin, nos veremos obligados a abandonar los modelos más o menos realistas que hemos venido empleando hasta el momento. El motivo es que queremos estudiar las predicciones de la teoría de Wertheim, que sólo se puede aplicar a modelos idealizados. Como es de prever que el comportamiento crítico en el límite de tamaños infinitos sea, a grandes rasgos, insensible a los detalles químicos, esto no supondrá mayor inconveniente.

8.3.1 El modelo

Como vimos en el apartado 3.2, la teoría de Wertheim se puede aplicar a un sistema de monómeros que interaccionan mediante un potencial de referencia, u_0 . Además de este potencial, aquellos monómeros enlazados entre sí interaccionan también mediante un potencial de asociación, Φ , que permite la formación de enlaces entre los monómeros.

En este apartado, vamos a considerar un potencial de referencia truncado, de la forma:

$$u_0(r) = \begin{cases} V_{LJ}(r) - V_{LJ}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (8.56)$$

donde $r_c = 2 \cdot 2^{1/6}$, mientras que V_{LJ} es el habitual potencial de Lennard-Jones:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (8.57)$$

La ventaja de emplear un potencial como el de la ecuación 8.56 es que tenemos la garantía de que se anula para cualquier distancia interatómica mayor que r_c , lo que resulta muy conveniente cuando se desea realizar simulaciones.

En cuanto al potencial de asociación, vamos a considerar un potencial de tipo FENE (Finite Extensible Non-Elastic), que se define en términos del valor máximo del desplazamiento admitido entre dos monómeros enlazados, R_0 , y una especie de constante elástica, k_0 :

$$\Phi(r) = \begin{cases} -k_0 R_0^2 \ln(1 - \frac{r^2}{R_0^2}) - E_b & 0 < r < R_0 \\ 0 & r \geq R_0 \end{cases} \quad (8.58)$$

A la forma original del potencial FENE, le hemos añadido una constante, E_b , que supondremos que es infinitamente grande. De este modo, garantizamos que la asociación entre los monómeros afectados por el potencial FENE es completa: el sistema de monómeros asociativos se convierte entonces en un sistema de polímeros de n eslabones. Para familiarizarnos con el potencial FENE, podemos desarrollar en series de Taylor el término $\ln(1 - \frac{r^2}{R_0^2})$. De este modo, se comprueba que para valores pequeños de r , el potencial FENE recobra la forma familiar de un potencial armónico. Por el contrario, cuando r se aproxima al valor R_0 , entonces el potencial diverge, impidiéndose así la ruptura de los enlaces.

En lo que sigue, supondremos que la constante elástica es $k_0 = 15\epsilon/\sigma^2$, y que el valor máximo de la extensión es $R_0 = 1.5\sigma$. Además, emplearemos a lo largo de todo el resto de este apartado los valores de ϵ y σ como unidades de energía y longitud, respectivamente, de tal modo que no es preciso especificar sus valores.

8.3.2 Implementación de la ecuación de Wertheim

Para poder aplicar la teoría de Wertheim al modelo de polímero descrito en el apartado anterior, es preciso conocer la ecuación de estado y la estructura del fluido de referencia, constituido por monómeros que interactúan mediante el potencial de referencia u_0 . Con este fin, vamos a considerar dos de las teorías más precisas que se han desarrollado hasta la fecha para describir la ecuación de estado de fluidos sencillo. A continuación describiremos cada una de estas teorías brevemente, y remitimos al lector interesado al apéndice G para más detalles.

La teoría de ecuaciones integrales RHNC

En el tratamiento de ecuaciones integrales, se determina de modo aproximado la función de correlación par del sistema, que se utiliza posteriormente para evaluar sus propiedades mecánicas (la presión, por ejemplo). La estructura del fluido se calcula mediante la ecuación integral de Ornstein-Zernike, que relaciona la función de correlación total, $h(r) = g(r) - 1$, con la función de correlación directa, $c(r)$:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int h(r_{13})c(r_{23})d\mathbf{r}_3 \quad (8.59)$$

Esta ecuación integral se debe complementar con una relación de cierre que relacione $c(r)$ con $h(r)$. En este trabajo emplearemos la relación de cierre RHNC (Reference Hypernetted chain) de Lado (1973) y Lado, Foiles y Ashcroft (1983). El sistema de ecuaciones resultante sólo se puede resolver numéricamente y la convergencia de la solución no siempre está garantizada. Sin embargo, utilizando un eficiente algoritmo propuesto por Labik, Malihevsky y Vonka (1985), los cálculos se pueden realizar de modo rutinario sin demorado coste computacional.

Una vez se ha determinado $g(r)$, la presión del fluido se puede calcular a partir de la siguiente expresión (McQuarrie, 1976):

$$\frac{p}{k_B T} = \rho - \frac{\rho^2}{6k_B T} \int r \frac{du_0}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (8.60)$$

Del mismo modo, δ se puede calcular por integración numérica, empleando la ecuación 8.46. En la práctica, determinar $g(r)$ para cada uno de los estados termodinámicos de interés puede resultar demasiado engorroso. Por este motivo, resolvemos la ecuación RHNC para varios centenares de estados termodinámicos, calculamos la presión y δ para cada uno de estos estados y realizamos un ajuste que permita interpolar cuando sea necesario. Para más detalles se puede consultar el apéndice G.

La teoría de perturbaciones de Tang y Lu

Alternativamente a la teoría de ecuaciones integrales, podemos emplear la teoría de perturbaciones clásica. Sin embargo, en comparación con las teorías de ecuaciones in-

tegrales, las teorías de perturbaciones tradicionales (Barker y Henderson, 1967; Weeks *et al.*, 1971) tienen el importante inconveniente de que no son apropiadas a bajas densidades (Tang y Lu, 1997b). Afortunadamente, Tang, Tong y Lu (1997) y Tang y Lu (1997a) han presentado recientemente una teoría de perturbaciones de segundo orden que proporciona datos de gran precisión tanto a baja como a alta densidad. El éxito de esta teoría está basado en una descripción bastante precisa de la estructura del fluido, que se determina mediante la aproximación MSA (Mean Spherical Approximation). Esta relación de cierre resulta muy conveniente, ya que permite obtener una expresión analítica precisa, tanto de la energía libre como de la estructura del fluido Lennard-Jones (Tang y Lu, 1993, 1997b). Modificando ligeramente la teoría original de Tang *et al.*, hemos obtenido expresiones analíticas para la termodinámica y la estructura de nuestro fluido Lennard-Jones truncado. Para más detalles sobre esta teoría, se puede consultar el apéndice G.

A continuación, mostraremos los resultados de la teoría de Wertheim cuando el fluido de referencia se describe mediante la teoría de ecuaciones integrales RHNC o la teoría de perturbaciones MSA de Tang y Lu. Llamaremos a cada una de estas dos versiones de la teoría de Wertheim mediante los acrónimos TW-RHNC y TW-MSA, respectivamente.

8.3.3 Resultados

En primer lugar, vamos a mostrar que la teoría de Wertheim permite determinar la termodinámica del modelo de cadenas flexibles con monómeros Lennard-Jones con bastante precisión, al menos para cadenas constituidas por 10 monómeros.

En la figura 8.1 mostramos datos de la presión en función de la densidad de monómeros para varias isothermas ($kT/\epsilon=5, 4, 3, 2.5$ y 1.68). Los símbolos son datos de simulación en el colectivo NVT, obtenidos por Marcus Müller, mientras que las líneas son las predicciones de la teoría de Wertheim. Como se puede observar, tanto la versión RHNC como la versión MSA dan resultados bastante buenos, tanto a altas temperaturas, muy por encima del punto Θ del modelo (ver más adelante) como a la más baja temperatura, que corresponde a una isoterma subcrítica.

En la figura 8.2 mostramos datos de los potenciales químicos residuales para las mismas isothermas que en la figura anterior. Los símbolos son resultados de simulación, obtenidos en el colectivo gran canónico (MacDowell *et al.*, 2000). Los resultados son nuevamente bastante satisfactorios, aunque el acuerdo sea quizá algo menos bueno que para el caso de las presiones, especialmente a bajas temperaturas. Un estudio más detallado, muestra también que el acuerdo es insatisfactorio a bajas densidades, donde, si bien el error absoluto es pequeño, el error relativo puede llegar a ser muy grande. La deficiente evaluación de las propiedades termodinámicas a baja densidad es característica de la teoría de Wertheim. El motivo es que a bajas densidades, la estructura del fluido de monómeros es muy diferente a la del fluido de n -meros. En efecto, en estas condiciones el fluido de n -meros está constituido por agregados de n monómeros aislados, mientras

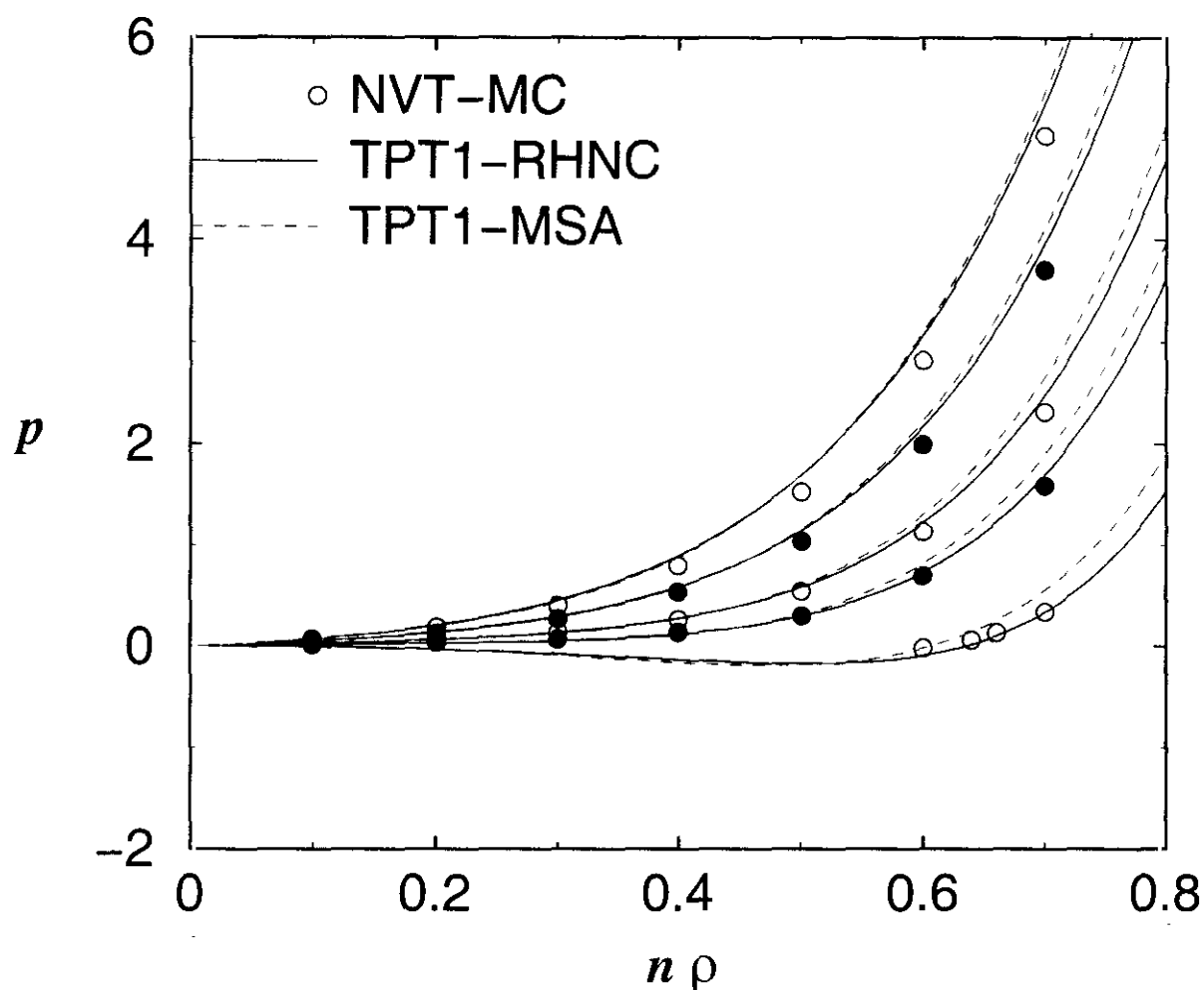


Figura 8.1: Presión en función de la densidad de monómeros para cadenas con $n = 10$. Todas las magnitudes están en unidades reducidas mediante los parámetros Lennard-Jones. Los símbolos son datos de simulación, mientras que las líneas son predicciones de la teoría de Wertheim; líneas continuas, versión RHNC; línea a trazos, versión MSA. De abajo a arriba, isothermas para $k_B T/\epsilon = 5, 4, 3, 2.5$ y 1.68 .

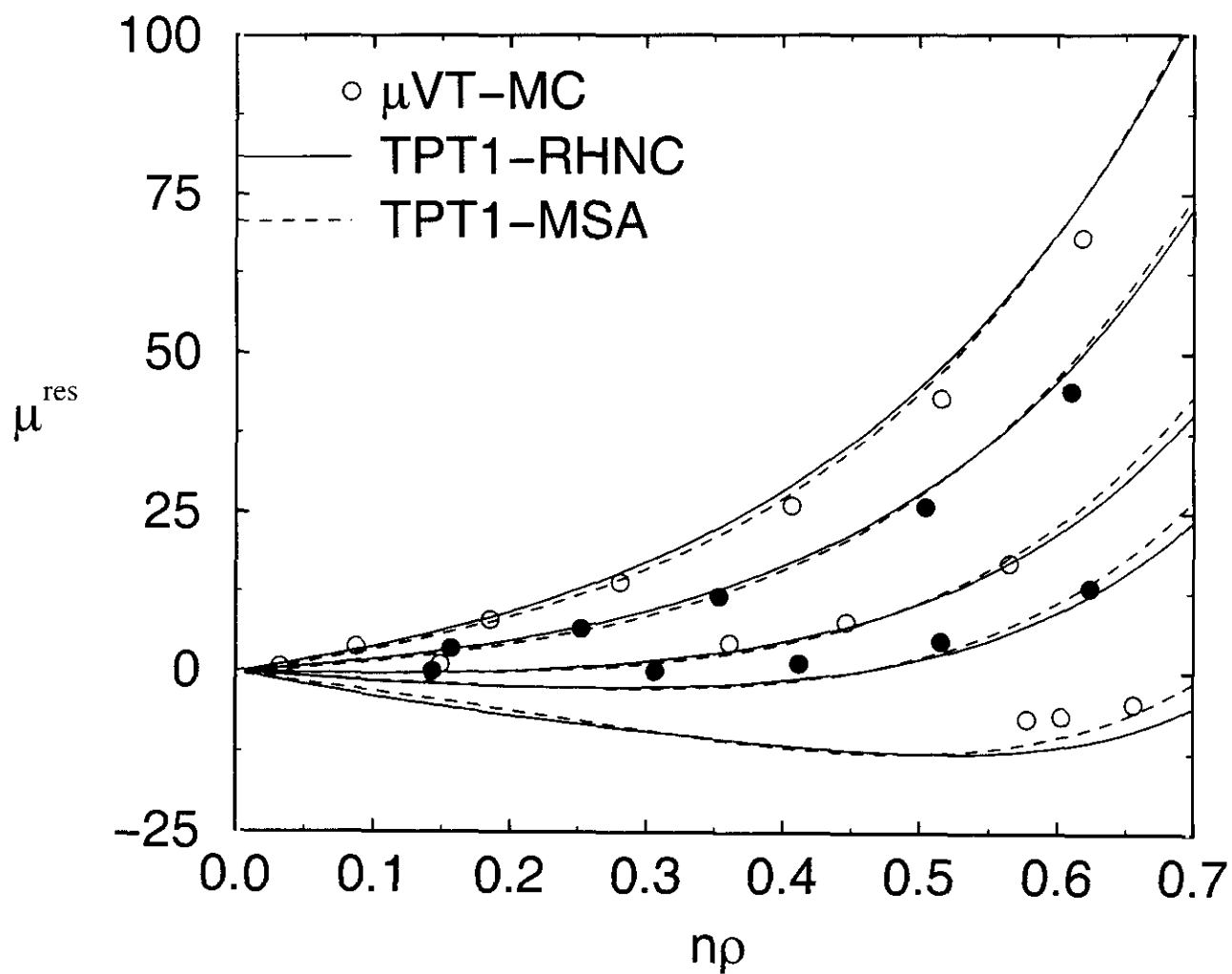


Figura 8.2: Potencial químico residual en función de la densidad de monómeros para cadenas de $n = 10$. Resto de la leyenda igual que la de la figura 8.1.

n	T_c (MC)	T_c (RHNC)	T_c (MSA)
1	1.00	1.02	1.11
10	1.98	2.27	2.36
20	2.214	2.56	2.62
40	2.396	2.79	2.81
60	2.485	2.90	2.88
∞	~ 3.3	3.44	3.14
n	$n\rho_c$ (MC)	$n\rho_c$ (RHNC)	$n\rho_c$ (MSA)
1	0.321	0.376	0.323
10	0.245	0.207	0.217
20	0.206	0.145	0.184
40	0.172	0.108	0.150
60	0.1523	0.091	0.140

Tabla 8.1: Temperatura crítica, T_c , y densidad crítica de monómeros, $n\rho_c$, obtenida mediante simulaciones (MC) y mediante la teoría de Wertheim, empleando bien la versión RHNC, bien la versión MSA para la estructura y termodinámica del fluido de referencia.

que el fluido de referencia está constituido por monómeros distribuidos más o menos uniformemente.

Consideremos a continuación las propiedades de coexistencia de nuestro modelo. En la figura 8.3 mostramos la curva de equilibrio líquido-vapor del modelo de polímero Lennard-Jones con $n = 10$. El punto crítico, así como la curva de coexistencia en sus inmediaciones, ha sido determinado mediante la técnica de Finite Size Scaling, mientras que el resto de los puntos se han determinado mediante simulaciones MC-NpT a presión nula (MacDowell *et al.*, 2000). Como se puede ver, las dos versiones de la teoría de Wertheim proporcionan predicciones razonables lejos del punto crítico, pero sobrevaloran la temperatura crítica alrededor de un 15%. Esto, por otra parte, es algo que cabría esperar, ya que, como es sabido, todas las teorías clásicas tienden a predecir valores de la temperatura crítica significativamente más altos que los experimentales.

Además de la curva de equilibrio líquido-vapor para cadenas de 10 eslabones, hemos calculado los puntos críticos para cadenas de 20, 40 y 60 monómeros. Las predicciones obtenidas para la temperatura y la densidad críticas se comparan con datos de simulación en la tabla 8.1, donde se incluyen también las propiedades críticas del fluido de monómeros. Como se puede ver, tanto la versión MSA como la versión RHNC predicen temperaturas críticas que son de alrededor de un 15% más altas que las obtenidas por simulación. Sin embargo, es importante notar que el error relativo no parece incrementar con la longitud de la cadena, por lo menos para las longitudes de cadena estudiadas. Además de las temperaturas críticas obtenidas por simulación, en la tabla incluimos también la temperatura Θ del modelo, estimada mediante un análisis del comportamiento

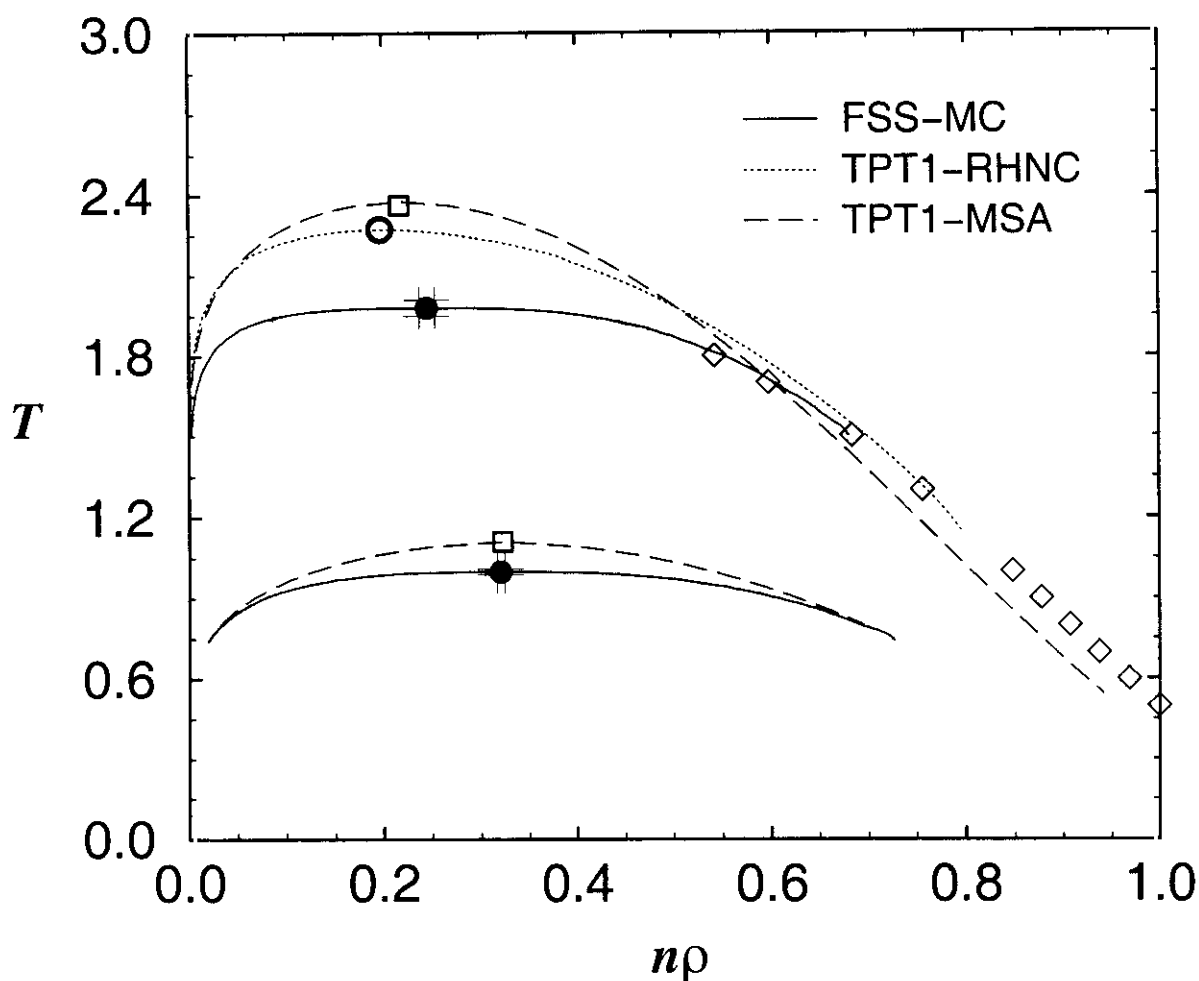


Figura 8.3: Curva de equilibrio líquido-vapor para una cadena de 10 monómeros. La línea continua es una correlación a los datos de simulación mediante el método de Finite Size Scaling. Los diamantes son datos obtenidos mediante simulaciones NpT a presión nula. Las líneas a trazos son predicciones de la teoría de Wertheim. El punto crítico de simulación se representa como un círculo negro, mientras que los puntos críticos teóricos se representan mediante un círculo blanco (TW-RHNC) y un cuadrado blanco (TW-MSA). En la parte inferior de la figura se muestra la curva de equilibrio líquido-vapor del fluido de monómeros mediante datos de simulación, comparada con las predicciones de la teoría TW-MSA.

del radio de giro de la cadena aislada (MacDowell *et al.*, 2000). La temperatura así estimada la comparamos con las predicciones de la teoría de Wertheim para la temperatura del polímero de tamaño infinito. Para el caso de la versión RHNC, hemos calculado la temperatura crítica de modelos de una longitud de hasta 10^8 monómeros, y los datos obtenidos los hemos ajustado a una ley de escala de la forma $T_c = T_c^\infty + bn^{-1/2} + cn^{-1}$, que es la que se predice de acuerdo a la ecuación 8.39. De este modo, obtenemos que, la predicción de la teoría TW-RHNC para el punto crítico del polímero de tamaño infinito es $T_c^\infty = 3.44$. Por otro lado, buscando la raíz de la ecuación 8.41, obtenemos que la teoría TW-MSA predice una temperatura crítica asintótica de $T_c^\infty = 3.14$. Concluimos, por tanto, que la teoría de Wertheim proporciona una estimación bastante razonable de la temperatura Θ , aunque como vemos, el valor predicho puede depender sensiblemente de la teoría empleada para describir el fluido de referencia. En cuanto a las densidades críticas, ambas versiones de la teoría predicen valores demasiado pequeños, pero se puede observar que la pauta de densidad crítica decreciente se reproduce cualitativamente.

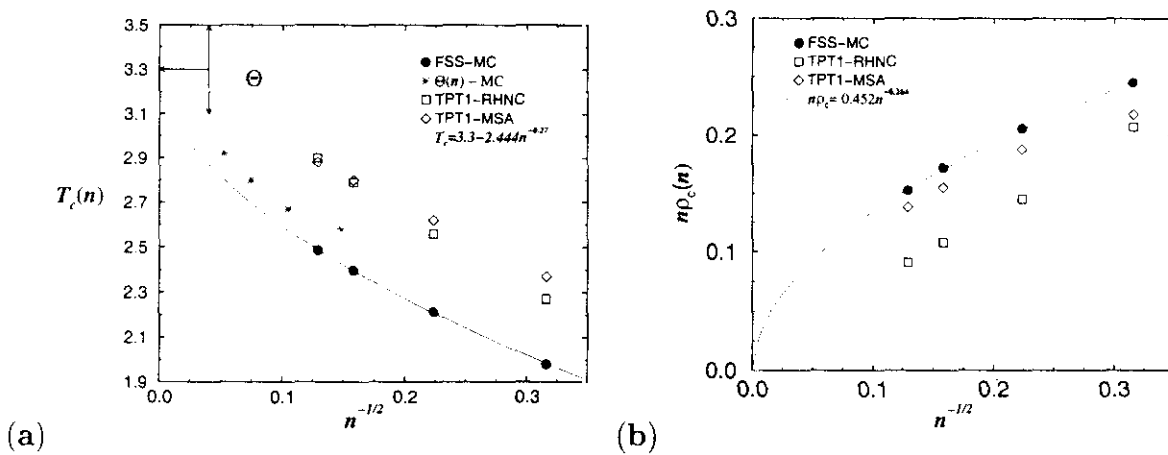


Figura 8.4: Temperaturas críticas (a) y densidades críticas (b) obtenidas mediante datos de simulación y mediante la teoría de Wertheim. En la figura a, se muestran además las estimaciones del punto Θ obtenidas mediante el análisis del radio de giro de las cadenas para distintas longitudes.

Como resumen de las observaciones realizadas sobre las propiedades críticas, presentamos la figura 8.4, donde se muestran la temperatura crítica y la densidad crítica representadas frente a $n^{-1/2}$, que es la ley de escala predicha por la teoría de Wertheim para estas dos propiedades. Como puede observarse, en ninguno de los casos las cadenas estudiadas son suficientemente largas como para mostrar el comportamiento asintótico predicho por la teoría de Wertheim. Sin embargo, es evidente que la densidad crítica parece disminuir monótonamente con el grado de polimerización. En cuanto a la temperatura crítica, la figura no permite determinar sin ambigüedad que se vaya a alcanzar

un valor constante para valores de n muy grandes, pero el hecho de que la temperatura Θ estimada a partir de análisis de dimensiones del polímero sea muy similar a la temperatura T_c^∞ estimada por las teorías TW+MSA y TW+RHNC, parece sugerir que en efecto, se debe alcanzar un valor asintótico para n grande.

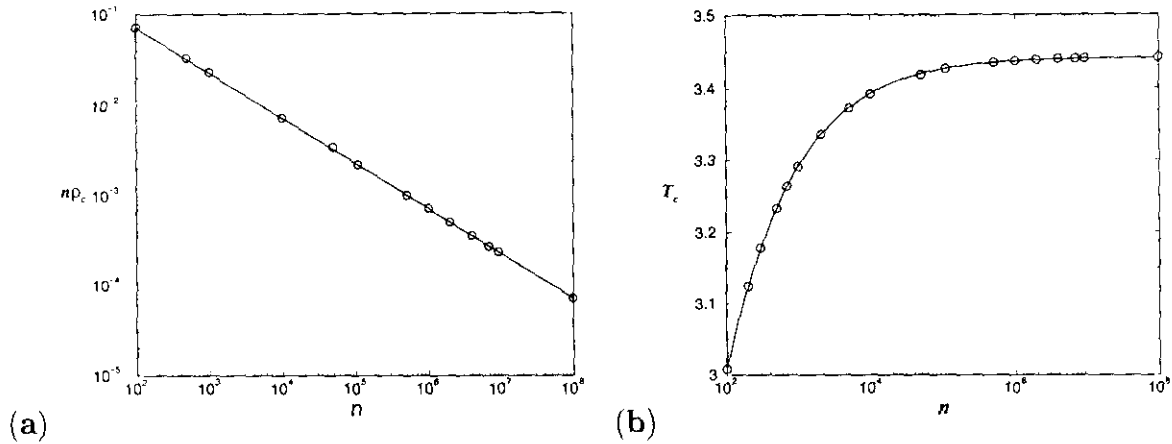


Figura 8.5: Ajuste de las densidades críticas (a) y las temperaturas críticas (b) obtenidas mediante la teoría TW-RHNC a las leyes de escala de las ecuaciones 8.61 y 8.62.

Finalmente, vamos a mostrar que el análisis realizado en el apartado 8.2 sobre el comportamiento crítico según la teoría de Wertheim es correcto. Para corroborar este punto, hemos calculado los puntos críticos de cadenas de hasta 10^8 monómeros, empleando para ello la teoría TW-RHNC. Los resultados de la densidad crítica obtenidos para distintos valores de n se representan como símbolos en la figura 8.5-a. Sobre esta misma figura, la línea continua representa un ajuste a la ley de escala predicha en el apartado 8.2.3, según la cual,

$$n\rho_c \propto n^{-1/2} \quad (8.61)$$

Como queda patente, esta ley de escala reproduce perfectamente los datos teóricos obtenidos, incluso para tamaños tan pequeños como $n = 100$.

Por otro lado, los resultados para la temperatura crítica, obtenidos también a partir de la teoría TW-RHNC, se muestran como círculos en la figura 8.5-b. Sobre la misma figura, mostramos, como una línea continua, un ajuste de estos datos a la forma funcional

$$T_c = T_c^\infty + bn^{-1/2} + cn^{-1} \quad (8.62)$$

Como se puede ver, el ajuste es excelente para todos los valores de n considerados, que varían entre 10^2 y 10^8 , lo que confirma la corrección de la ley de escala determinada en el apartado 8.2.3.

Un asunto que llama nuestra atención en lo relativo a la figura 8.5-b es la longitud de cadena tan grande, de alrededor de $n = 10^5$, que hay que considerar para que la temperatura crítica alcance las proximidades del valor meseta. A primera vista, esta observación puede sugerir la necesidad de calcular puntos críticos de cadenas de tamaño enorme para poder determinar el valor correcto de la temperatura Θ . Afortunadamente, hemos comprobado que realmente, es suficiente conocer las temperaturas críticas de cadenas de no más de 100 eslabones para obtener una estimación bastante razonable de la temperatura Θ . En efecto, si realizamos un ajuste a la función de la ecuación 8.62 para cadenas con una longitud entre $n = 10$ y $n = 100$, obtenemos una estimación de $T_c^\infty \approx 3.41$. Por el contrario, un ajuste del mismo tipo, con cadenas de longitudes entre $n = 10^2$ y $n = 10^8$ proporciona $T_c^\infty = 3.44$. Esto muestra que es posible esperar que datos de simulación de cadenas relativamente pequeñas permitan obtener una extrapolación relativamente fiable de la temperatura Θ .

Finalmente, queremos llamar la atención sobre el valor de los coeficientes b y c de la ecuación 8.62 obtenidos en este último ajuste. Dichos coeficientes tomaron el valor de $b = -4.95$ y $c = 6.16$. Por el contrario, para determinar el valor de la temperatura Θ , es habitual emplear la llamada gráfica de Schultz-Flory (Flory, 1954), en la que se representa el inverso de la temperatura crítica frente a $1/\sqrt{n} + 1/2n$. Si bien la teoría de Wertheim predice la misma ley de escala que la teoría de Flory-Huggins para la temperatura crítica, no proporciona ninguna justificación para suponer que el coeficiente lineal en n^{-1} tenga que ser dos veces más pequeño que el coeficiente lineal en $1/\sqrt{n}$. De hecho, lo que observamos en nuestro caso es que dichos coeficientes no tienen siquiera el mismo signo. Por este motivo, es posible que esté más justificado hacer una representación como la de la figura 8.5, que una gráfica de Schultz-Flory para determinar el valor preciso del punto Θ .

8.4 Estudio de la dependencia del punto Θ con el alcance del potencial

En el apartado anterior hemos evaluado de dos formas distintas el valor de T_c^∞ que predice la teoría de Wertheim para un modelo de polímero formado por monómeros Lennard-Jones. En un caso, esta evaluación la hemos realizado sustituyendo en la condición termodinámica de punto crítico (Ec. 8.1) la ecuación de estado de Wertheim, aplicada al caso particular de cadenas muy grandes. En un segundo caso, hemos aprovechado el hecho de que, de acuerdo a la teoría de Wertheim, el valor de T_c^∞ coincide con el de T_B^∞ . De este modo, hemos podido evaluar T_c^∞ de modo indirecto, calculando la raíz de la ecuación 8.43. El inconveniente de cualquiera de los dos métodos empleados es que el resultado final para T_c^∞ depende de la teoría empleada para describir el fluido de referencia. Así pues, la versión TW-RHNC proporciona un valor de $T_c^\infty = 3.44$, mientras

que utilizando la versión TW-MSA, hemos obtenido $T_c^\infty = 3.14$. Para entender estas discrepancias, es preciso invocar la ecuación 8.55, que reescribimos aquí por comodidad:

$$b_2(\Theta) - \frac{2}{3}b_2^{md}(\Theta) = 0 \quad (8.63)$$

Esta ecuación muestra que para poder evaluar T_c^∞ exactamente dentro del marco de la teoría de Wertheim, es necesario emplear una teoría para el fluido de referencia que sea capaz de predecir exactamente b_2 , el segundo coeficiente del virial del fluido de referencia, y b_2^{md} , propiedad estrechamente relacionado con el tercer coeficiente del virial del fluido de referencia. Teniendo en cuenta que la teoría MSA no es exacta al nivel del segundo coeficiente del virial, se explica el porqué entre las discrepancias de las versiones TW-MSA y TW-RHNC.

En cualquier caso, la ecuación 8.63 muestra que para determinar el punto Θ de un polímero a partir de la teoría de Wertheim no hay porqué molestarse siquiera en implementar toda una teoría para el fluido de referencia de monómeros. Al contrario, si lo único que se desea es estimar Θ , puede resultar mucho más sencillo calcular los coeficientes b_2 y b_2^{md} por simple integración, con la ventaja adicional de que de este modo, se obtiene la estimación exacta predicha por la teoría de Wertheim, y no una estimación aproximada dependiente de la teoría de fluidos sencillos empleada.

En este apartado vamos a emplear la ecuación 8.63 para investigar la dependencia del punto Θ con el alcance del potencial. Descubriremos que la teoría de Wertheim predice el sorprendente resultado de que dicha temperatura puede llegar a ser inferior que la temperatura de Boyle de los monómeros que constituyen el polímero.

8.4.1 El modelo

En este apartado vamos a considerar un modelo de polímero formado por monómeros que interaccionan mediante un potencial de pozo cuadrado:

$$u_0(r) = \begin{cases} \infty & = & r < d \\ -\epsilon & = & d \leq r < \lambda d \\ 0 & = & r \geq \lambda d \end{cases} \quad (8.64)$$

El empleo de este potencial nos permitirá modificar su alcance de modo natural, variando el parámetro λ . Así pues, en el límite en el que $\lambda \rightarrow 1$, nuestro polímero se convierte en un modelo de esferas duras, mientras que si $\lambda \rightarrow \infty$, obtenemos un polímero cuyo potencial tiene un alcance infinito. Otra ventaja adicional de este modelo es que los coeficientes b_2 y b_2^{md} se pueden determinar analíticamente, lo que nos permitirá obtener una expresión analítica para el punto Θ del modelo.

En cuanto al potencial de asociación, vamos a considerar un potencial armónico infinitamente estrecho, de tal modo que podemos considerar que la distancia de enlace toma un único valor constante, que supondremos que es igual al diámetro duro, d .

Nuestro polímero es entonces un modelo de esferas duras tangentes, con una contribución atractiva de tipo pozo cuadrado. Con el fin de poder determinar el punto Θ de este polímero mediante la ecuación 8.63, nos será necesario evaluar primero los coeficientes b_2 y b_2^{md} , lo que pasamos a hacer a continuación.

8.4.2 Segundo coeficiente del virial monómero-monómero

El coeficiente b_2 es el segundo coeficiente del virial de un fluido con potencial de interacción u_0 :

$$b_2 = -\frac{1}{2} \int (e^{-\beta u_0(r_{12})} - 1) d\mathbf{r}_{12} \quad (8.65)$$

Considerando que u_0 solo puede adoptar los tres valores que se indican en la ecuación 8.64, obtenemos que b_2 es:

$$b_2 = \frac{1}{2} [v_1 + (1 - e^{\beta\epsilon})v_2] \quad (8.66)$$

donde

$$v_1 = \frac{4}{3}\pi d^3 \quad (8.67)$$

$$v_2 = \frac{4}{3}\pi d^3(\lambda^3 - 1) \quad (8.68)$$

Sustituyendo estos coeficientes en la ecuación para b_2 , es sencillo mostrar que la temperatura de Boyle del fluido de referencia, T_B^0 , viene dada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{\epsilon}{k_B T_B^0} = \ln \frac{\lambda^3}{\lambda^3 - 1} \quad (8.69)$$

Esta ecuación nos será útil posteriormente, para comparar los valores de la temperatura de Boyle del fluido de referencia con la temperatura de Boyle del polímero de tamaño infinito.

8.4.3 Segundo coeficiente del virial monómero-dímero

El coeficiente b_2^{md} de la ecuación 8.63 es el segundo coeficiente del virial entre un monómero y un dímero constituido por dos monómeros enlazados y con distancia de enlace igual al diámetro d . Formalmente, podemos expresar este coeficiente del siguiente modo:

$$b_2^{md} = -\frac{1}{2} \int^* (e^{-\beta(u_0(r_{13})+u_0(r_{23}))} - 1) d\mathbf{r}_3 \quad (8.70)$$

donde el asterisco señala que la distancia entre los monómeros 1 y 2 permanece fija y vale $r_{12} = d$. En la práctica, b_2^{md} se puede evaluar sin necesidad de realizar la integración, ya que el potencial entre el monómero y el dímero sólo puede adoptar cuatro posibles valores, que son, ∞ , $-\epsilon$, -2ϵ o 0. Teniendo esto en cuenta, podemos expresar b_2^{md} en términos de los volúmenes, V_1 , V_2 y V_3 de cada una de las tres regiones correspondientes a potenciales de interacción no nulos, ∞ , $-\epsilon$ y -2ϵ , respectivamente:

$$b_2^{md} = \frac{1}{2} [V_1 + V_2(1 - e^{\beta\epsilon}) + V_3(1 - e^{2\beta\epsilon})] \quad (8.71)$$

Los distintos volúmenes se pueden determinar mediante consideraciones geométricas. Así pues, si llamamos $V_d(\ell, d_A, d_B)$ al volumen de un dímero con longitud de enlace ℓ y cuyas esferas tienen un diámetro d_A y d_B ; y $V_s(\ell, d_A, d_B)$ al volumen común entre dichas esferas, los distintos coeficientes V_i , son:

$$V_1 = V_d(d, 2d, 2d) \quad (8.72)$$

$$V_2 = V_d(d, 2\lambda d, 2\lambda d) - V_1 - V_3 \quad (8.73)$$

$$V_3 = V_s(d, 2\lambda d, 2\lambda d) + V_s(d, 2d, 2d) - 2V_s(d, 2\lambda d, 2d) \quad (8.74)$$

A su vez, las funciones $V_d(\ell, d_a, d_b)$ y $V_s(\ell, d_a, d_b)$ son (Boublik *et al.*, 1990):

$$V_{HD}(\ell, d_A, d_B) = \frac{\pi}{12}(d_A^3 + d_B^3 + 3d_A^2s + 3d_B^2t - 4s^3 - 4t^3) \quad (8.75)$$

$$V_{\text{overlap}}(\ell, d_A, d_B) = \frac{\pi}{6}(d_A^3 + d_B^3) - V_{HD}(\ell, d_A, d_B) \quad (8.76)$$

mientras que los coeficientes s y t se determinan a partir de las siguientes expresiones:

$$s = \frac{1}{2} \left(\ell + \frac{d_A^2 - d_B^2}{4\ell} \right) \quad (8.77)$$

$$t = \ell - a \quad (8.78)$$

Como se puede ver, la expresión para b_2^{md} es bastante larga, pero se puede evaluar analíticamente mediante operaciones algebraicas sencillas.

8.4.4 Expresión analítica para el punto Θ

Una vez hemos determinado b_2 y b_2^{md} , estamos en disposición de obtener una expresión analítica para la temperatura Θ . En efecto, remplazando las ecuaciones 8.66 y 8.71 en la ecuación 8.63, se obtiene que la condición que determina la temperatura Θ , es (Vega y MacDowell, 2000):

$$\frac{1}{2} [v_1 + v_2(1 - e^{\beta\epsilon})] - \frac{1}{3} [V_1 + V_2(1 - e^{\beta\epsilon}) + V_3(1 - e^{2\beta\epsilon})] = 0 \quad (8.79)$$

λ	T_B^0	Θ_{TW}	Θ_{MC}	Θ_{TW}/T_B^0	Θ_{MC}/T_B^0
1.10	0.72	0.705	*	0.98	*
1.25	1.394	1.424	1.35	1.021	0.968
1.50	2.846	3.351	3.12	1.177	1.096
1.75	4.842	6.935	5.95	1.43	1.228
2.00	7.489	13.233	10.74	1.77	1.434

Tabla 8.2: Propiedades del fluido de pozo cuadrado en función de λ . T_B^0 es la temperatura de Boyle del fluido de monómeros. Θ_{TW} es la temperatura crítica del polímero de tamaño infinito, determinada mediante la ecuación 8.81. Θ_{MC} es la temperatura de Boyle del polímero de tamaño infinito, estimada mediante cálculos de Monte Carlo del segundo coeficiente del virial, (Wichert y Hall, 1994; Dautenhahn y Hall, 1994).

Si ahora renombramos a $e^{\beta\epsilon}$ como x y agrupamos los términos de igual orden en x , la ecuación anterior se convierte en:

$$2V_3x^2 + [2V_2 - 3v_2]x - 2V_T + 3v_T = 0 \quad (8.80)$$

donde $V_T = V_1 + V_2 + V_3$ y $v_T = v_1 + v_2$. Como se puede ver, la relación obtenida es una ecuación cuadrática en x . Resolviendo esta ecuación, obtenemos finalmente la expresión analítica deseada para Θ :

$$\frac{\epsilon}{k_B\Theta} = \ln \left(\frac{3v_2 - 2V_2 + \sqrt{(2V_2 - 3v_2)^2 + 8V_3(2V_T - 3v_T)}}{4V_3} \right) \quad (8.81)$$

A continuación, pasemos a considerar directamente la temperatura Θ predicha por la ecuación 8.81 para distintos alcances del potencial de interacción de pozo cuadrado.

En la tabla 8.2 presentamos valores de Θ y T_B^0 en función del parámetro de alcance, λ . Los datos obtenidos se comparan con estimaciones numéricas de la temperatura T_B^∞ , realizadas mediante cálculo numérico de segundos coeficientes del virial de modelos de polímeros de pozo cuadrado (Dautenhahn y Hall, 1994; Wichert y Hall, 1994). Desgraciadamente, los cálculos de Monte Carlo de Hall *et al.* no corresponden exactamente al modelo que estamos considerando aquí, salvo para el caso particular de $\lambda = 1.5$. En el resto de los casos, los datos de Hall *et al.* corresponden a un modelo con interacciones intermoleculares de pozo cuadrado, pero en el que las interacciones intramoleculares son únicamente de esfera dura. A pesar de este inconveniente, pensamos que los datos de Monte Carlo pueden ser válidos a efectos comparativos, al menos cualitativamente.

Observando la tabla, podemos concluir que las predicciones del punto Θ que proporciona la teoría de Wertheim son bastante buenas, al menos para valores de λ entre 1 y 1.5, donde la diferencia con los resultados de Hall *et al.* es inferior al 7%. Por el

contrario, para valores de $\lambda > 1.5$, las diferencias con los datos de simulación aumentan considerablemente. Podría parecer, por tanto, que las predicciones de la teoría de Wertheim son tanto peores cuanto más grande es el alcance del potencial, aunque no podemos confirmar este punto definitivamente, considerando que para dichos los valores de $\lambda > 1.5$ la comparación se realiza entre modelos que no son exactamente iguales.

Como se puede ver, en la tabla 8.2 hemos incluido también las predicciones de Θ para un valor de $\lambda = 1.10$, a pesar de que no tenemos datos de simulación con los que comparar. El motivo es que con este dato queremos llamar la atención sobre la observación de que la teoría de Wertheim predice que la temperatura Θ puede llegar a ser inferior que la temperatura de Boyle del monómero de referencia, T_B^0 . En efecto, la teoría predice este comportamiento para valores de λ suficientemente pequeños. Por muy poco intuitiva que pueda parecer esta observación (recordar que $\Theta = T_B^\infty$), hemos observado que incluso los datos de Monte Carlo de Hall *et al.* sugieren esta posibilidad. Para ilustrar este punto, mostramos en la quinta y sexta columnas de la tabla 8.2, el cociente entre Θ/T_B^0 , obtenido mediante los datos de simulación y mediante la teoría. Como se puede ver, los datos de simulación sugieren que dicho cociente puede ser inferior a la unidad incluso para $\lambda = 1.25$.

La pregunta que surge ahora es qué comportamiento toma Θ/T_B^0 a medida que $\lambda \rightarrow 1$. El problema no es en absoluto trivial, ya que tanto Θ como T_B^0 tienden a cero en este límite, por lo que dicha razón es particularmente difícil de evaluar. De hecho, la evaluación numérica de los coeficientes del virial de un polímero en el que el alcance del potencial se hace nulo es un problema de gran dificultad, que requeriría un esfuerzo computacional enorme. Para obtener una respuesta sobre este asunto, no nos queda, por tanto, más remedio que emplear la teoría de Wertheim. Utilizando las ecuaciones 8.66 y 8.81, hemos evaluado Θ/T_B^0 para un gran número de valores de λ . Los resultados obtenidos los mostramos en la figura 8.6, donde se observa que Θ/T_B^0 disminuye gradualmente, hasta alcanzar un mínimo, momento a partir del cual aumenta ligeramente hasta tomar el valor de la unidad para $\lambda = 1$, que corresponde al límite de alcance de potencial infinitamente corto. Sobre la misma figura, hemos trazado una recta horizontal en $\Theta/T_B^0 = 1$, que corresponde a la versión de Nikitin *et al.* (1996) de la teoría de Wertheim, que como se recordará, predice una temperatura Θ igual a T_B^0 , independientemente de las características del fluido de monómeros (ver apartado 8.2.3).

8.5 Resumen

En este capítulo hemos estudiado el comportamiento crítico de polímeros en el límite de tamaño infinito. En primer lugar, hemos considerado la teoría MW+CM y hemos visto que predice una densidad másica crítica que tiende a cero a medida que aumenta el tamaño del polímero. Por otro lado, hemos obtenido también expresiones para la temperatura y la presión crítica en función de los parámetros moleculares, pero la falta

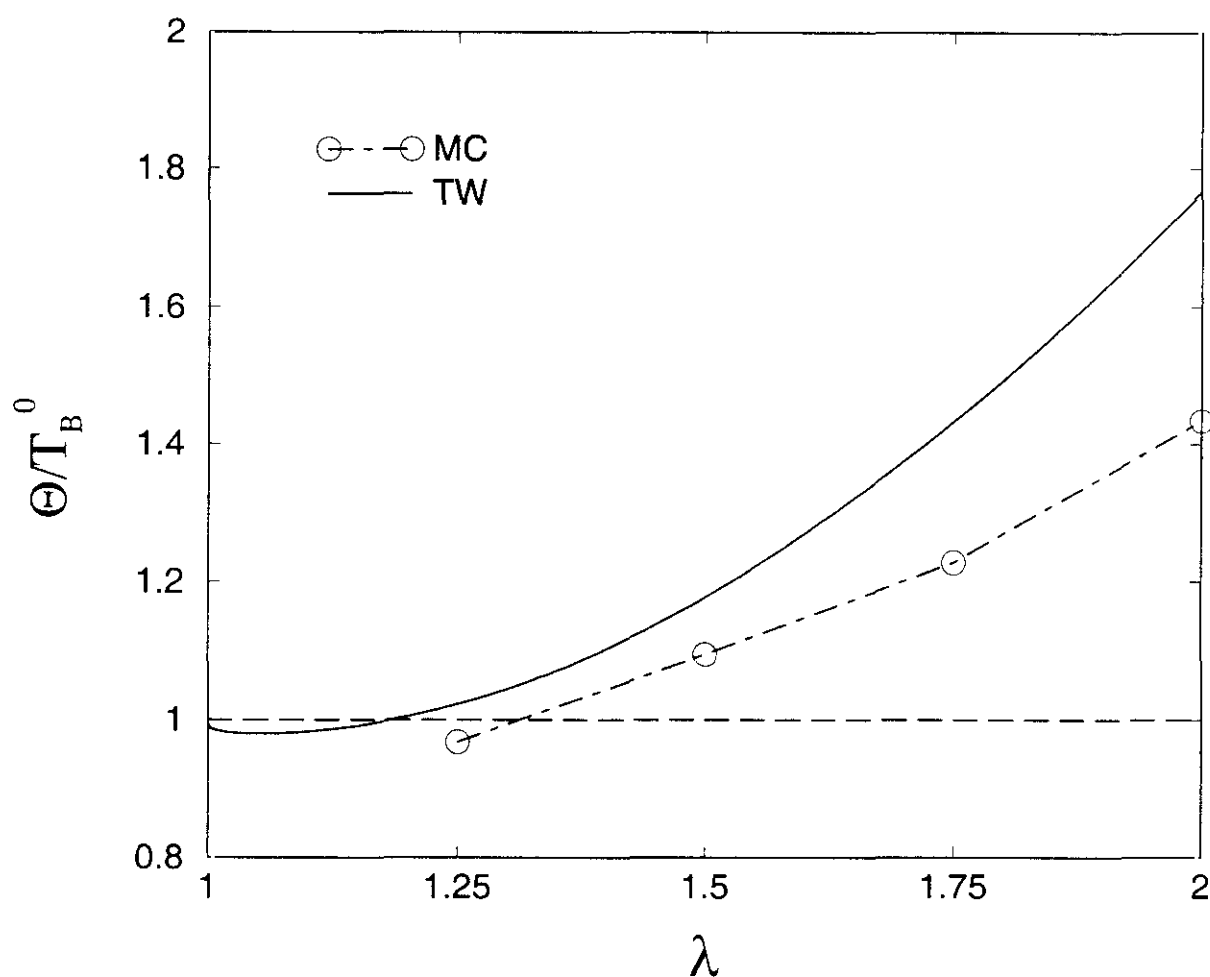


Figura 8.6: Representación del cociente entre la temperatura Θ de un polímero formado por monómeros de pozo cuadrado y la temperatura de Boyle de los mismos, en función del alcance del potencial. La línea continua, obtenida a partir de las ecuaciones 8.69 y 8.81 es la predicción de la teoría de Wertheim; Los símbolos son datos de Monte Carlo (Wichert y Hall, 1994; Dautenhahn y Hall, 1994), unidos mediante una línea a trazos que solo sirve como guía para los ojos. La línea horizontal es la predicción de la versión de Nikitin de la teoría de Wertheim.

de conocimiento sobre los mismos nos ha impedido alcanzar una conclusión definitiva sobre este aspecto.

En segundo lugar, hemos considerado la teoría de Wertheim y hemos observado que coincide plenamente con las predicciones de la teoría Flory-Huggins. Así pues, hemos mostrado que la teoría de Wertheim predice una densidad crítica que disminuye como $n^{-1/2}$, y una temperatura crítica que toma un valor crítico asintótico, que se alcanza como $n^{-1/2}$. Al igual que en la teoría de Flory-Huggins, se predice que el valor asintótico de la temperatura crítica coincide con la temperatura de Boyle del polímero de tamaño infinito. En cuanto a la presión y el factor de compresibilidad críticos, hemos mostrado que la teoría de Wertheim predice un factor de compresibilidad finito y una presión crítica que disminuye como $n^{-3/2}$.

Por otro lado, hemos implementado la teoría de Wertheim para un modelo de polímero constituido por monómeros de tipo Lennard-Jones, enlazados mediante un potencial que permite fluctuaciones de la longitud de enlace. Para describir el fluido de referencia, hemos empleado la teoría de ecuaciones integrales RHNC y la teoría de perturbaciones MSA de Tang *et al.*. Ambas versiones proporcionan resultados bastante buenos para las propiedades termodinámicas de cadenas de 10 eslabones y permiten estimar el punto Θ con un error del orden del 10%. Mientras que la versión RHNC es algo más precisa, la versión MSA tiene la ventaja de ser casi analítica.

Finalmente, hemos deducido una relación exacta que predice la teoría de Wertheim, según la cual la temperatura Θ se puede determinar a partir del segundo coeficiente del virial de un monómero y el de un dímero y un monómero. Aplicando esta relación a un modelo de polímero formado por monómeros con potencial de pozo cuadrado, hemos obtenido una expresión analítica para la temperatura Θ y la hemos empleado para estudiar la dependencia de dicha temperatura con el alcance del potencial. Hemos observado que la teoría de Wertheim predice una temperatura Θ que puede llegar a ser inferior que la temperatura de Boyle de los monómeros y hemos mostrado la plausibilidad de esta predicción empleando para ello resultados bibliográficos.

Capítulo 9

Resumen y Conclusiones

Capítulo 5

En este capítulo hemos estudiado el comportamiento del segundo coeficiente del virial de diversos modelos de moléculas flexibles formadas por centros de interacción con potencial de tipo esfera dura. Basándonos en conceptos de geometría de cuerpos convexos, hemos propuesto un método empírico para predecir los coeficientes del virial de los modelos estudiados. Las predicciones del método han sido comparadas con resultados exactos, determinados mediante un procedimiento numérico original que incrementa la velocidad de cálculo considerablemente con respecto a los métodos empleados hasta la fecha. La conclusión es que el método empírico propuesto proporciona excelentes resultados para los coeficientes del virial de modelos de alcanos—lineales y ramificados—de tamaño moderado. El método proporciona también resultados aceptables para diversos modelos de hasta 100 eslabones. Por el contrario, el método no predice el comportamiento correcto en el régimen de alto grado de polimerización, donde corroboramos con nuestros propios resultados que el factor de interpenetración alcanza un valor asintótico en torno a ≈ 0.27 . Así mismo, mostramos resultados que sugieren la posibilidad de que el valor medio de la función de correlación entre centros de interacción en modelos de moléculas lineales rígidas alcanza un valor constante en $r = d$, mientras que en el caso de moléculas flexibles dicho valor parece tender asintóticamente a 0.

Capítulo 6

En este capítulo hemos considerado una manera empírica de extender la Ecuación de Wertheim para poder considerar modelos moleculares formados por esferas solapantes. En particular, nos hemos centrado en la habilidad de la Ecuación de Wertheim Modificada para describir la termodinámica de modelos de alcanos con interacciones repulsivas. Con este fin, hemos comparado las predicciones de la teoría con datos de simulación para

modelos de alcanos formados por centros de interacción con potencial de tipo esfera dura y WCA. La comparación con datos de simulación de Monte Carlo, obtenidos mediante un programa de simulación creado en el marco de esta tesis, nos ha permitido mostrar que la ecuación MW describe con gran precisión la ecuación de estado de los isómeros del hexano, heptano y octano, tanto lineales como ramificados. La comparación con datos de simulación de Dinámica Molecular para modelos de alcanos WCA, nos ha permitido comprobar que la ecuación MW proporciona también una buena descripción de la termodinámica de alcanos lineales de hasta 30 átomos de carbono, así como de sus mezclas binarias. Así mismo, la comparación de los datos de simulación de los modelos de alcano de esferas duras con modelos de alcanos con centros tipo WCA, nos ha permitido comprobar que la correspondencia entre uno y otro modelo se puede realizar sustituyendo los centros de interacción tipo WCA mediante centros de interacción de esfera dura con diámetro dado mediante el procedimiento de Barker-Henderson. Finalmente, hemos visto que las predicciones de la ecuación MW se deterioran a medida que aumenta la distancia de enlace de los modelos bajo consideración, hasta el caso límite de modelos formados por esferas duras tangentes, en las que la ecuación es manifiestamente inadecuada.

Capítulo 7

En este capítulo hemos formulado una teoría de perturbaciones para el estudio del comportamiento de la familia de los alcanos. Por un lado, hemos descrito la energía libre del sistema de referencia mediante la ecuación modificada de Wertheim. Por otro lado, hemos descrito la contribución perturbativa a la energía libre mediante una aproximación de campo medio en la que la estructura del sistema de referencia a densidad nula se evalúa exactamente. El resultado es una teoría microscópica en la que la única información necesaria son los parámetros esenciales del modelo, la longitud y ángulo de enlace, el potencial torsional y los parámetros ϵ y σ que caracterizan cada uno de los cuatro tipos de centros de interacción de un alcano.

Hemos aplicado la teoría descrita al estudio de las propiedades críticas de todos los isómeros del butano, pentano, hexano, heptano y octano, mostrando que proporciona predicciones cualitativamente correctas en la mayoría de los casos. Igualmente, hemos estudiado el equilibrio líquido-vapor de isómeros del hexano, mostrando que la teoría predice correctamente las diferencias cualitativas que presentan las curvas de densidad y presión de vapor. Así mismo, la teoría predice cualitativamente los máximos en la presión y densidad críticas que presentan los n-alcanos. La explicación microscópica de este fenómeno fue presentada recientemente (Vega y MacDowell, 1996).

A nuestro juicio, se trata de la primera vez que se aborda de un modo sistemático un estudio microscópico sobre las propiedades termodinámicas de los alcanos en general, y la primera vez que se describe a partir de primeros principios el efecto de la rami-

ficación en las propiedades de los alcanos. El caracter esencialmente microscópico de la teoría formulada nos permite abordar el problema sin necesidad alguna de emplear datos experimentales, y con la única información de los parámetros del modelo bajo consideración, que son, en todos los casos, parámetros con una clara e inequívoca interpretación física. En este sentido, cabe recalcar que el buen acuerdo cualitativo se ha alcanzado empleando únicamente un juego de parámetros ϵ y σ para cada uno de los cuatro tipos de centros de interacción. Esto es particularmente meritorio, ya que recientes estudios de simulación sugieren la necesidad de emplear distintos parámetros para el grupo CH_3 dependiendo de la longitud de la cadena en la que se encuentre dicho grupo (Mackie *et al.*, 1997; Siepmann *et al.*, 1997). Si bien a lo largo de nuestro estudio observamos que, en efecto, era posible alcanzar un mejor acuerdo procediendo de esta manera, hemos evitado expresamente este proceder con el fin de mostrar que se puede alcanzar un acuerdo cualitativo sin necesidad de desarrollar modelos específicos para cada alcano, lo que desvirtuaría el caracter microscópico de la teoría.

En un momento en el que empiezan a proliferar los estudios en busca de un modelo de contribución de grupos para alcanos, realizados mediante costosos métodos de simulación, queremos recalcar la utilidad que supondría emplear teorías del tipo MW+CM para realizar predicciones cualitativas preliminares sobre la bondad de los distintos juegos de parámetros.

Capítulo 8

En este capítulo hemos estudiado el comportamiento crítico de polímeros en el límite de tamaño infinito. En primer lugar, hemos considerado la teoría MW+CM y hemos visto que predice una densidad másica crítica que tiende a cero a medida que aumenta el tamaño del polímero. Por otro lado, hemos obtenido también expresiones para la temperatura y la presión crítica en función de los parámetros moleculares, pero la falta de conocimiento sobre los mismos nos ha impedido alcanzar una conclusión definitiva sobre este aspecto.

En segundo lugar, hemos considerado la teoría de Wertheim y hemos observado que coincide plenamente con las predicciones de la teoría Flory-Huggins. Así pues, hemos mostrado que la teoría de Wertheim predice una densidad másica crítica que disminuye como $n^{-1/2}$, y una temperatura crítica que toma un valor crítico asintótico, que se alcanza como $n^{-1/2}$. Al igual que en la teoría de Flory-Huggins, se predice que el valor asintótico de la temperatura crítica coincide con la temperatura de Boyle del polímero de tamaño infinito. En cuanto a la presión y el factor de compresibilidad críticos, hemos mostrado que la teoría de Wertheim predice un factor de compresibilidad finito y una presión crítica que disminuye como $n^{-3/2}$.

Por otro lado, hemos implementado la teoría de Wertheim para un modelo de polímero constituido por monómeros de tipo Lennard-Jones, enlazados mediante un potencial

que permite fluctuaciones de la longitud de enlace. Para describir el fluido de referencia, hemos empleado la teoría de ecuaciones integrales RHNC y la teoría de perturbaciones MSA de Tang *et al.*. Ambas versiones proporcionan resultados bastante buenos para las propiedades termodinámicas de cadenas de 10 eslabones y permiten estimar el punto Θ con un error del orden del 10%. Mientras que la versión RHNC es algo más precisa, la versión MSA tiene la ventaja de ser casi analítica.

Finalmente, hemos deducido una relación exacta que predice la teoría de Wertheim, según la cual la temperatura Θ se puede determinar a partir del segundo coeficiente del virial de un monómero y el de un dímero y un monómero. Aplicando esta relación a un modelo de polímero formado por monómeros con potencial de pozo cuadrado, hemos obtenido una expresión analítica para la temperatura Θ y la hemos empleado para estudiar la dependencia de dicha temperatura con el alcance del potencial. Hemos observado que la teoría de Wertheim predice una temperatura Θ que puede llegar a ser inferior que la temperatura de Boyle de los monómeros y hemos mostrado la plausibilidad de esta predicción empleando para ello resultados bibliográficos.

Apéndice A

Transformación de Coordenadas Cartesianas a Coordenadas Generalizadas en Alcanos Ramificados

En el apartado 2.2, estudiamos cual era el efecto de la transformación de coordenadas caartesianas a coordenadas generalizadas en la integral de configuración de un alcano lineal. En dicho apartado, vimos que el resultado final para la integral de configuración, que hemos empleado a lo largo de toda la tesis, estaba condicionado al hecho de que el Jacobiano de la transformación fuese independiente de las coordenadas blandas. En este apéndice, vamos a mostrar que, en efecto, el Jacobiano de la transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas generalizadas es independiente de las coordenadas blandas para el caso más general de alcanos ramificados.

Para el caso particular de alcanos lineales, Go y Scheraga (1976) han mostrado que el Jacobiano de la transformación es independiente de los grados de libertad blandos, que, en el contexto de nuestro modelo (ver 2.1), son los grados de libertad torsionales. La manera de proceder de estos autores, consiste en considerar, mediante transformaciones sucesivas, todos los vectores posición de la cadena, uno a uno. Así pues, para considerar el Jacobiano asociado a las coordenadas cartesianas del último átomo de la cadena, se hace una traslación del sistema de referencia de laboratorio, y se sitúa sobre el átomo inmediatamente precedente. De este modo, el vector posición del átomo n , se expresa en términos de un sistema de referencia sito en el átomo $n - 1$. Una vez realizada esta traslación, se determina el Jacobiano de la transformación de las coordenadas cartesianas a las coordenadas generalizadas que determinan la posición del átomo n , conocidas las posiciones de todos los átomos anteriores. A continuación, se vuelve a trasladar el sistema de referencia de laboratorio al átomo $n - 2$, y se realiza una transformación de las coordenadas cartesianas, a las coordenadas generalizadas del átomo $n - 1$; y así sucesivamente hasta llegar al principio de la cadena.

Para el caso general de un alcano ramificado, la molécula está compuesta por varias

cadenas lineales, que se unen en ciertos puntos, dando lugar a las ramificaciones. Consideremos una cualquiera de estas ramificaciones, constituida por una cadena principal a la cual se conectan tres ramas al nivel del átomo $i - 1$. Al primer átomo de cada una de estas ramas, empezando desde el átomo $i - 1$, lo llamaremos i , $i + 1$ e $i + 2$, respectivamente, y al ángulo que forman con la cadena principal, lo llamaremos θ_i , θ_{i+1} y θ_{i+2} , respectivamente. Para obtener el Jacobiano de la transformación asociada a las coordenadas de los átomos pertenecientes a los fragmentos lineales de cada una de las ramas, se procede del mismo modo que hicieron Go y Scheraga (1976) para el caso de alcanos lineales, hasta llegar al átomo $i - 1$. De este modo, alcanzamos la conclusión de que, para cada uno de los átomos de las ramas, podemos transformar las coordenadas cartesianas correspondientes, por un conjunto de coordenadas polares, ℓ , θ y φ . Llegados a este átomo, sin embargo, nos encontramos con un punto de ramificación, del que parten tres átomos, i , $i + 1$ e $i + 2$. En este caso, las coordenadas polares ya no son adecuadas para describir el Hamiltoniano asociado a este fragmento de la cadena, ya que surgen, aparte de los ángulos polares asociados a cada átomo, otros tres ángulos de enlace, cada uno con su propio término energético. Por este motivo, nos será necesario hacer una transformación adicional de las coordenadas polares, para obtener un conjunto de coordenadas generalizadas acorde con el Hamiltoniano de este fragmento.

Para mostrar la manera de proceder, expresemos los vectores posición de cada uno de los átomos i , $i + 1$ e $i + 2$, en relación a un sistema de referencia tipo Flory (1969), sito en el átomo $i - 1$, utilizando para ello las coordenadas polares correspondientes:

$$\mathbf{r}_i = (\cos \theta_i, \text{sen} \theta_i \cos \varphi_i, \text{sen} \theta_i \text{sen} \varphi_i) \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{r}_{i+1} = (\cos \theta_{i+1}, \text{sen} \theta_{i+1} \cos \varphi_{i+1}, \text{sen} \theta_{i+1} \text{sen} \varphi_{i+1}) \quad (\text{A.2})$$

$$\mathbf{r}_{i+2} = (\cos \theta_{i+2}, \text{sen} \theta_{i+2} \cos \varphi_{i+2}, \text{sen} \theta_{i+2} \text{sen} \varphi_{i+2}) \quad (\text{A.3})$$

El problema de los puntos de ramificación es que, además de los ángulos polares θ_i , θ_{i+1} y θ_{i+2} , surgen tres nuevos ángulos a los que les corresponde también un término energético. En términos de las coordenadas de tipo θ_i , φ_i , estos tres nuevos ángulos son:

$$\cos \alpha_{i+4} = \cos \theta_i \cos \theta_{i+1} + \text{sen} \theta_i \text{sen} \theta_{i+1} \cos \Delta_{i+1} \quad (\text{A.4})$$

$$\cos \alpha_{i+5} = \cos \theta_i \cos \theta_{i+2} + \text{sen} \theta_i \text{sen} \theta_{i+2} \cos \Delta_{i+2} \quad (\text{A.5})$$

$$\cos \alpha_{i+6} = \cos \theta_{i+1} \cos \theta_{i+2} + \text{sen} \theta_{i+1} \text{sen} \theta_{i+2} \cos(\Delta_{i+1} - \Delta_{i+2}) \quad (\text{A.6})$$

donde

$$\Delta_{i+1} = \varphi_{i+1} - \varphi_i \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta_{i+2} = \varphi_{i+2} - \varphi_i \quad (\text{A.8})$$

Como se puede ver, los cosenos de los ángulos α_j no dependen del ángulo torsional φ_i . Se trata de grados internos de libertad del fragmento tipo neopentano, independientes de la orientación de dicho grupo con respecto al resto de la molécula. De hecho, la expresión de los cosenos sugiere describir el fragmento en términos de las variables α_j y Δ_j , que determinan la estructura del paraguas tipo neopentano, junto con un solo grado torsional, φ_i , que determinaría la orientación del paraguas con respecto al resto de la molécula. En el caso particular en el que las variables duras se congelasen por completo, entonces los grados internos se congelarían también, y sólo quedaría la variable φ_i como grado de libertad blando. Así pues, este conjunto de variables se presenta como un conjunto de variables generalizadas muy natural para describir los fragmentos ramificados del alcano.

Consideremos ahora la transformación de este conjunto de coordenadas a un nuevo conjunto de coordenadas generalizadas más acorde con el Hamiltoniano del fragmento:

$$\theta_i = \alpha_i \quad (\text{A.9})$$

$$\theta_{i+1} = \alpha_{i+1} \quad (\text{A.10})$$

$$\theta_{i+2} = \alpha_{i+2} \quad (\text{A.11})$$

$$\Delta_{i+1} = \Delta_{i+1}(\alpha_i, \alpha_{i+1}, \alpha_{i+3}, \varphi) \quad (\text{A.12})$$

$$\Delta_{i+2} = \Delta_{i+2}(\alpha_i, \alpha_{i+2}, \alpha_{i+4}, \varphi) \quad (\text{A.13})$$

$$\varphi_i = \varphi \quad (\text{A.14})$$

Teniendo en cuenta la dependencia explícita del nuevo conjunto de coordenadas, según muestra la ecuación anterior, obtenemos que el Jacobiano de la transformación es, formalmente:

$$J = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \left(\frac{\partial \Delta_{i+1}}{\partial \alpha_i}\right) & \left(\frac{\partial \Delta_{i+1}}{\partial \alpha_{i+1}}\right) & 0 & \left(\frac{\partial \Delta_{i+1}}{\partial \alpha_{i+3}}\right) & 0 & \left(\frac{\partial \Delta_{i+1}}{\partial \varphi}\right) \\ \left(\frac{\partial \Delta_{i+2}}{\partial \alpha_i}\right) & 0 & \left(\frac{\partial \Delta_{i+2}}{\partial \alpha_{i+2}}\right) & 0 & \left(\frac{\partial \Delta_{i+2}}{\partial \alpha_{i+4}}\right) & \left(\frac{\partial \Delta_{i+2}}{\partial \varphi}\right) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{A.15})$$

Resolviendo el Jacobiano, se obtiene que:

$$J = \left(\frac{\partial \Delta_{i+1}}{\partial \alpha_{i+3}}\right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta_{i+2}}{\partial \alpha_{i+4}}\right) \quad (\text{A.16})$$

Resolviendo las derivadas, obtenemos:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{i+1}}{\partial \alpha_{i+3}}\right) = \frac{\text{sen} \alpha_{i+3}}{\text{sen} \alpha_i \text{sen} \alpha_{i+1} \sqrt{1 - \cos^2 \Delta_{i+1}}} \quad (\text{A.17})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{i+2}}{\partial \alpha_{i+4}} \right) = \frac{\text{sen} \alpha_{i+4}}{\text{sen} \alpha_i \text{sen} \alpha_{i+2} \sqrt{1 - \cos^2 \Delta_{i+2}}} \quad (\text{A.18})$$

donde

$$\cos \Delta_{i+1} = \frac{\cos \alpha_{i+3} - \cos \alpha_i \cos \alpha_{i+1}}{\text{sen} \alpha_i \text{sen} \alpha_{i+1}} \quad (\text{A.19})$$

$$\cos \Delta_{i+2} = \frac{\cos \alpha_{i+4} - \cos \alpha_i \cos \alpha_{i+2}}{\text{sen} \alpha_i \text{sen} \alpha_{i+2}} \quad (\text{A.20})$$

Con ésto, queda concluida la demostración de que el Jacobiano de la transformación depende nada más que de las coordenadas duras, ya que todas las coordenadas involucradas en el mismo son de tipo α_i , que corresponden a ángulos de enlace asociados a términos de muy alta energía.

Apéndice B

Simulación de Alcanos Ramificados

B.1 Cálculo de las coordenadas de los alcanos

El método que se emplea para calcular las coordenadas de un alcano lineal ha sido descrito con detalle por Flory (1969). Se trata, esencialmente, de aplicar unas matrices de rotación iterativamente, una para cada ángulo torsional, hasta generar la cadena entera. Para el caso de alcanos ramificados, el proceder es muy parecido. Se crece iterativamente la cadena principal y cuando se llega a un punto en el que aparece una rama, se guarda en memoria la matriz de rotación empleada. Una vez acabada de crecer la cadena principal, se vuelve sobre la rama (o las ramas) que queda por crecer, procediendo del mismo modo que para una cadena lineal, pero partiendo de la matriz de rotación guardada en memoria.

B.2 Cálculo de la energía intramolecular

El cálculo de la energía intramolecular en una cadena lineal no presenta dificultad alguna, ya que es muy sencillo determinar cuales son los átomos de la cadena que interaccionan con uno dado. En efecto, si se va determinando paso a paso la energía intramolecular desde el primer átomo de la cadena hasta el último, entonces el átomo i interacciona con todos los átomos j de la cadena tales que $i + 4 \leq j \leq n$. En el caso de una molécula ramificada, el problema es notablemente más complicado, ya que la relación entre un átomo cualquiera y los átomos con los que interacciona puede ser muy complicada. El modo en el que hemos procedido para evaluar las interacciones intramoleculares de un alcano ramificado es creando una lista de vecinos de tipo Verlet (ver Allen y Tildesley, 1987). Esta lista se crea al inicio de la simulación, y es característica de cada alcano. Por ejemplo, en el caso del 2-metilpentano, se crea una lista de tipo Verlet, en la que se especifica que el átomo 1 tiene como vecinos intramoleculares a los átomos 5 y 6; el átomo 5 tiene como vecinos al átomo 1 y el átomo 6 tiene como vecinos al átomo 1. De

este modo, cada vez que se hace un cambio conformacional de una molécula durante la simulación, se evalúa la energía intramolecular mediante un bucle de tipo Verlet. Con respecto al método convencional de lista de vecinos de Verlet, en este caso no es necesario actualizar la lista durante la simulación, ya que los vecinos intramoleculares de una molécula son siempre los mismos.

B.3 Cálculo de la energía intermolecular

El cálculo de la energía intermolecular es la etapa limitante que determina la velocidad a la que proceden las simulaciones. Por este motivo, resulta de gran importancia emplear un método lo más eficiente posible. En las simulaciones hemos empleado el conocido método de lista de celdas concatenadas (Allen y Tildesley, 1987). En este método, se divide la caja de simulación en varias celdas con un tamaño ligeramente superior a la distancia de truncamiento del potencial. En un puntero, se guardan en memoria cuales son las celdas vecinas de una dada. Para calcular la energía de un átomo, se determina en primer lugar, en qué celda se encuentra, y a continuación, se evalúa su energía con todos aquellos átomos que están en la misma celda o en alguna de las celdas vecinas. Para determinar cuáles son los átomos que hay en cada celda, se hace una lista de átomos. En un puntero, se guarda un átomo llamado cabeza de lista, que es el primer átomo que hay en cada una de las celdas. En otro puntero, se concatenan todos los átomos que hay en una celda dada. Así pues, si tenemos 4 átomos, el 15, el 3, el 9 y el 23, en la celda 7, el puntero `head(7)`, indica cuál es la cabeza de la lista, digamos, por ejemplo, el átomo 9 (cual de los átomos es cabeza de lista es totalmetne arbitrario). A continuación, el puntero `point`, indica cuales son los demás átomos contenidos en la celda. Así pues, `point(head(7))`, indica a alguno, cualquiera, de los átomos de la celda, por ejemplo, al 15, de tal modo que `point(9)=15`. Una vez determinado que el átomo 15 está en la celda, `point(15)`, indica a alguno otro de los átomos de la celda, el 3, por ejemplo, y `point(3)` indica finalmente, al restante átomo de la celda, que es el 23, `point(3)=23`. Para saber que se han considerado todos los átomos de la celda, el puntero del último átomo toma el valor 0. Así pues, cuando llegamos a un punto en el que `point(j)=0`, sabemos que ya hemos considerado todos los átomos de la celda y ya no hay ninguna interacción que calcular en dicha celda. De este modo, para calcular las interacciones de un átomo dado, se hace un bucle externo sobre todas las celdas vecinas, y un bucle interno, sobre todos los átomos de cada una de las celdas, empleando para ello los punteros `head`, que indica el primer átomo de una celda, y `point`, que indica los restantes átomos de la celda.

Apéndice C

Cálculo eficiente de los coeficientes del virial de un modelo de esferas duras mediante un algoritmo de colisiones

Consideremos dos confórmeros, i y j , con orientaciones ω_i y ω_j , respectivamente; dispuestos de tal modo que sus centros de masa se encuentran sobre el origen de un sistema de referencia de laboratorio. Supongamos además que $\{ \mathbf{r}_k^0 \}$ y $\{ \mathbf{r}_l^0 \}$ son el conjunto de vectores posición de los centros de interacción de cada uno de estos dos confórmeros.

Traslademos ahora el centro de masa del confórmero j a lo largo del eje z , en pequeños pasos de longitud ξ . Después de realizar un número de n traslaciones de este tipo, el vector posición del átomo l de este confórmero vendrá dado por la siguiente ecuación:

$$\mathbf{r}_l^n = \mathbf{r}_l^0 + n\xi\mathbf{k} \quad (\text{C.1})$$

donde \mathbf{k} es un vector unitario paralelo al eje z . Si ahora le restamos \mathbf{r}_k^0 al vector \mathbf{r}_l^n , y calculamos el módulo del vector resultante, se demuestra que la condición que rige el solapamiento entre la esfera k y la esfera l es:

$$n\xi < \pm(\sigma^2 - b_{kl}^2)^{1/2} - \Delta z_{kl}^0 \quad (\text{C.2})$$

donde

$$\begin{aligned} \Delta z_{kl}^0 &= z_l^0 - z_k^0 \\ b_{kl}^2 &= (x_l^0 - x_k^0)^2 + (y_l^0 - y_k^0)^2 \end{aligned}$$

b_{kl} es el llamado parámetro de impacto de la teoría de colisiones y los signos más y menos en el primer término del miembro derecho de la ecuación indican si la colisión ocurre por la izquierda o por la derecha de la esfera k , respectivamente.

Dividamos ahora todos los posibles pares de átomos $\{ k, l \}$ en tres categorías diferentes, dependiendo del número de raíces que tengan en la ecuación C.2:

1. Aquellos elementos que no tienen raíces en la ecuación C.2 corresponden a aquellos pares de esferas que nunca colisionan, por lo que al efecto del cálculo de la función de Mayer se pueden ignorar. Estos pares se determinan mediante una de las siguientes dos condiciones:
 - a) $b_{kl}^2 > \sigma^2$
 - b) $\Delta z_{kl}^0 > 0$ y $\sigma^2 < \Delta z_{kl}^0 + b_{kl}^2$
2. Aquellos pares que tienen una raíz en la ecuación C.2 corresponden a los pares de esferas que están solapando cuando $n = 0$ y se determinan mediante la condición $\sigma^2 > \Delta z_{kl}^0 + b_{kl}^2$. Para cada uno de estos pares, se calcula el valor de n , h_{kl} , a partir del cual las esferas no solapan más.
3. Aquellos pares que tienen dos raíces en la ecuación C.2 corresponden a los pares de esferas que no solapan inicialmente, pero que llegarán a hacerlo eventualmente para valores de n suficientemente grandes. Estos pares se determinan mediante la condición $\sigma^2 < \Delta z_{kl}^0 + b_{kl}^2$ y $\Delta z_{kl}^0 < 0$. Para cada uno de los pares de este grupo, se calcula, i) el valor de n , m_{kl} a partir del cual se produce solapamiento y ii) el valor de n , o_{kl} , a partir del cual las esferas dejan de solapar.

Una vez conocidos los conjuntos $\{ h_{kl} \}$, $\{ m_{kl} \}$ y $\{ o_{kl} \}$, la función de Mayer $f_{ij}(\mathbf{R}_{CM,n}, \omega_i, \omega_j)$ se puede determinar para cada nodo del vector de centro de masas, $\mathbf{R}_{CM,n}$, mediante el siguiente procedimiento iterativo:

1. si $\{ h_{kl} \}$ no es conjunto vacío, encontrar su mayor elemento, h_{ij} y asignar $f(R_{CM,n}) = -1$ mientras $n < h_{ij}$.
2. si $\{ h_{kl} \}$ es conjunto vacío,
 - (a) Encontrar el menor elemento de $\{ m_{kl} \}$, m_{ij} y asignar $f(R_{CM,n}) = 0$ mientras $n < m_{ij}$.
 - (b) asignar $f(R_{CM,n}) = -1$ para todos los n tales que $m_{ij} \leq n < o_{ij}$
3. Actualizar el conjunto $\{ h_{kl} \}$, incluyendo aquellos elementos de $\{ o_{kl} \}$ tales que $m_{kl} < n < o_{kl}$. Igualmente, excluir estos elementos de los conjuntos $\{ m_{kl} \}$ y $\{ o_{kl} \}$.
4. Repetir este procedimiento hasta que los conjuntos $\{ h_{kl} \}$, $\{ m_{kl} \}$ y $\{ o_{kl} \}$ se queden vacíos.

El algoritmo descrito está pensado para sistemas de esferas duras, pero se puede extender sin dificultades a modelos en los que los centros de interacción son de tipo esfera dura más pozo cuadrado.

Apéndice D

Ecuación del virial para un modelo de centros de interacción de esfera dura con ligaduras flexibles

En este apéndice demostramos la validez de la ecuación 5.74, que se utilizó en el capítulo 5 para determinar la expresión del segundo coeficiente del virial en términos de las funciones de correlación entre centros de interacción (Ec. 5.75).

Partimos de la ecuación 2.64, que es la expresión general de la ecuación de estado del virial para un modelo con ligaduras flexibles como el descrito en el apartado 2.2:

$$Z = 1 - \frac{\beta}{6\rho V} \sum_{i,j}^n \int^* \varrho_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \frac{du_{\text{dis}}}{dr} \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \quad (\text{D.1})$$

donde $\boldsymbol{\mu}_{ij}$ es un vector unitario paralelo a la línea que une los centros de interacción i y j ; $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$; y ϱ_2 es la densidad de pares moleculares, definida en la ecuación 2.65. Obsérvese que en relación a la ecuación 2.64, hemos puesto un asterísco sobre la integral, lo que indica que, como estamos considerando un sistema con centros de interacción tipo esfera dura, la integración se realiza sobre aquel subconjunto del espacio configuracional en el que no se produce ningún solapamiento.

Para proseguir, consideremos la siguiente igualdad formal:

$$-\beta e^{-\beta u_{\text{dis}}} \frac{du_{\text{dis}}}{dr} = \frac{d}{dr} e^{-\beta u_{\text{dis}}} \quad (\text{D.2})$$

Para el caso especial en el que u_{dis} es un potencial de esferas duras, el factor de Boltzmann, $e^{-\beta u_{\text{dis}}}$, se puede considerar como una función de distribución de probabilidad normalizada, que es nula para $r < d$ y que vale la unidad para cualquier otro valor de r :

$$e^{-\beta u_{\text{dis}}(r)} = \begin{cases} 0 & r < d \\ 1 & r \geq d \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

La correspondiente densidad de probabilidad es entonces una delta de Dirac, de tal modo que:

$$\frac{d}{dr} e^{-\beta u_{\text{dis}}} = \delta(r - d) \quad (\text{D.4})$$

Así pues, podemos multiplicar y dividir el integrando de la ecuación D.1 por $e^{-\beta u_{\text{dis}}}$ y emplear las ecuaciones D.2 y D.4, para obtener:

$$Z = 1 + \frac{1}{6\rho V} \sum_{i,j}^n \int^* \varrho_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) e^{\beta u_{\text{dis}}} \delta(r_{ij} - d) \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \quad (\text{D.5})$$

Para proseguir, sustituimos ϱ_2 por su expresión en términos de la función de correlación par, $\varrho_2 = \rho^2 g_2$; y tenemos en cuenta que, puesto que la integral se realiza sobre aquellas configuraciones sin solapamiento, podemos sustituir $e^{\beta u_{\text{dis}}}$ por la unidad sin error alguno. De este modo, la ecuación D.5 se transforma en:

$$Z = 1 + \frac{\rho}{6V} \sum_{i,j}^n \int^* g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \delta(r_{ij} - d) \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \quad (\text{D.6})$$

Para simplificar esta expresión, descomponemos la integral en dos contribuciones independientes, de tal modo que el factor de compresibilidad se puede escribir como:

$$Z = 1 + \rho \sum_{i,j}^n \mathcal{A}_{ij} \cdot \mathcal{B}_{ij} \quad (\text{D.7})$$

donde

$$\mathcal{A}_{ij} = \frac{1}{6V} \int g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \delta(r_{ij} - d) \mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \quad (\text{D.8})$$

y

$$\mathcal{B}_{ij} = \frac{1}{6V \mathcal{A}_{ij}} \int g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \delta(r_{ij} - d) \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \quad (\text{D.9})$$

En la segunda contribución, \mathcal{B}_{ij} , se reconoce inmediatamente el promedio canónico de $\mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij}$ sobre todas aquellas configuraciones en las que la distancia entre los centros de interacción i y j es igual a d :

$$\mathcal{B}_{ij} = \langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle \quad (\text{D.10})$$

Naturalmente, la ecuación incluye un promedio orientacional y otro conformacional.

Consideremos ahora la primera contribución, \mathcal{A}_{ij} , que también se puede expresar en términos bastante más concisos. Con este fin, recordemos que el diferencial $d\mathbf{q}_i$ se puede descomponer del siguiente modo:

$$d\mathbf{q}_i = R_i^2 \sin\theta_i dR_i d\theta_i d\phi_i d\boldsymbol{\omega}_i d\mathbf{q}_i^s \quad (\text{D.11})$$

donde θ_i y ϕ_i son los ángulos polares que definen la orientación del vector \mathbf{R}_i ; $\boldsymbol{\omega}_i$ es un vector que define la orientación de la molécula y \mathbf{q}_i^s es el vector de coordenadas blandas que define el estado interno de la molécula. Como estamos considerando un sistema homogéneo, podemos situar el sistema de referencia en el primer átomo de la molécula 1, hacer el cambio de variable $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$ e integrar $d\mathbf{R}_1$ sobre todo el volumen. Igualmente, al ser el sistema isótropo, podemos integrar sobre los ángulos polares que definen el vector \mathbf{R}_{12} . Cada una de estas dos integrales da cuenta de un factor de V y de 4π , respectivamente, con lo que se obtiene:

$$\mathcal{A}_{ij} = \frac{2\pi}{3} \int g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \delta(r_{ij} - d) R_{12}^2 dR_{12} d\boldsymbol{\omega}_1 d\boldsymbol{\omega}_2 d\mathbf{q}_1^s d\mathbf{q}_2^s \quad (\text{D.12})$$

Finalmente, teniendo en cuenta la ecuación E.1 del apéndice E, en la que se expresa la función de correlación de centros de interacción como una integral sobre la función de correlación par, concluimos que:

$$\mathcal{A}_{ij} = \frac{2\pi}{3} d^2 g_{ij}(d) \quad (\text{D.13})$$

Utilizando las expresiones obtenidas para \mathcal{A}_{ij} y \mathcal{B}_{ij} , llegamos al resultado deseado:

$$Z = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d^2 g_{ij}(d) \langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle \quad (\text{D.14})$$

Esta expresión no difiere formalmente de la obtenida por Nezbeda (1977) para moléculas rígidas. La diferencia entre ambas estriba, sencillamente, en que tanto g_{ij} como $\langle \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \rangle$ incluyen, además del promediado orientacional propio de las moléculas rígidas, un promediado conformacional.

Apéndice E

Cálculo de las Funciones de Correlación entre Centros de Interacción

Consideremos en primer lugar la función de correlación entre centros de interacción de un par de moléculas de geometría rígida. Posteriormente mostraremos como extender el método al caso más general de moléculas flexibles.

En términos de la función de correlación par, la función de correlación g_{kl}^{ij} , que determina las correlaciones entre el centro k de la molécula i , y el centro l de la molécula j , se puede expresar de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$g_{kl}^{ij}(r) = \int g_2(R_{ref}, \omega_i, \omega_j) p_{kl}(R_{ref}, \omega_i, \omega_j; r) \frac{R_{ref}^2}{r^2} \frac{dR_{ref}}{dr} d\omega_i d\omega_j \quad (E.1)$$

donde R_{ref} es la distancia entre los sistemas de referencia locales sitos en cada una de las dos moléculas, i y j ; ω_i y ω_j son los vectores que determinan sus orientaciones; g_2 es la función de correlación par; y p_{kl} es la fracción de moléculas que se encuentran en un intervalo infinitesimal en torno al vector $(R_{ref}, \omega_i, \omega_j)$, tales que la distancia entre los centros de interacción k y l se encuentra en el intervalo $[r + dr]$. Esta ecuación se puede deducir expresando el número de moléculas cuyos centros k, l se encuentran a una distancia r , en términos de las funciones g_{kl}^{ij} y g_2 , e igualando.

La ecuación E.1 se puede implementar numéricamente de dos maneras diferentes, dependiendo del lugar exacto en el que se coloquen los sistemas de referencia locales de cada molécula. La elección más habitual (Método 1) suele ser escoger el centro de masa de la molécula como origen del sistema de referencia local. En tal caso, R_{ref} es la distancia entre los centros de masa de cada una de las moléculas, R_{CM} . Alternativamente (Método 2), otra elección consiste en colocar el sistema de referencia local de la molécula i en el centro de interacción k , y el sistema de referencia de la molécula j en el centro de interacción l . En este caso, R_{ref} es, naturalmente, la distancia entre los centros de

interacción k y l . Consideremos a continuación cada una de las dos formas de colocar los sistemas de referencia locales.

Método 1

En este caso, dividimos el segmento de distancias entre centros de masa, R_{CM} , en un conjunto de M intervalos de tamaño ΔR_{CM} y empleamos una sencilla regla trapezoidal para realizar la integración sobre la variable R_{CM} . Formalmente, el procedimiento se puede expresar de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$g_{kl}^{ij}(r) = \sum_{n=1}^M \langle g_2(R_{CM,n}, \omega_i, \omega_j) p_{kl}(R_{CM,n}, \omega_i, \omega_j; r) \frac{R_{CM,n}^2}{r^2} \rangle \quad (\text{E.2})$$

donde los corchetes indican un promedio orientacional, que se realiza mediante un muestreo de un total de N_{ori} orientaciones; y la sumatoria de índice n se realiza sobre los M valores en los que se discretiza R_{CM} . Como estamos considerando únicamente el límite de baja densidad, g_2 vale 0 o 1, dependiendo de que haya o no haya solapamiento entre las moléculas, mientras que p_{kl} toma el valor de la unidad si los centros k y l están en el intervalo $[r, r + \Delta]$. Una expresión similar a la ecuación E.2, que difiere únicamente en la regla de cuadratura empleada, ha sido utilizada por (Alvarez *et al.*, 1992) para determinar la función de correlación entre centros de interacción de moléculas rígidas.

Método 2

En este caso, tal y como dijimos, R_{ref} es la distancia entre los centros de interacción k y l , que denominamos r , mientras que p_{kl} es necesariamente, igual a la unidad. Consecuentemente, la ecuación E.1 se puede expresar del modo siguiente:

$$g_{kl}^{ij}(r) = \langle g_2(r, \omega_i, \omega_j) \rangle \quad (\text{E.3})$$

Ahora bien, como estamos considerando el límite de baja densidad, la función g_2 está trivialmente relacionada con la función de Mayer, evaluada con los sistemas de referencia locales situados sobre los centros de interacción k y l . Por este motivo, podemos evaluar $g_{kl}^{ij}(r)$ empleando el eficiente algoritmo que propusimos en el apéndice C para determinar la función de Mayer. Esta alternativa puede resultar muy conveniente para aquellos casos en los que las moléculas tienen pocos centros de interacción.

Para comprobar la corrección de los métodos propuestos, hemos calculado la función de correlación entre centros de interacción de dímeros y hemos observado que, en efecto, ambos métodos daban iguales resultados.

Una vez que se ha determinado la función de correlación entre centros de interacción para un par de moléculas de geometría fija, la correspondiente función para una molécula

flexible se evalua promediando sobre los posibles pares de confórmeros, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\overline{g_{kl}} = \sum_{i=1} \sum_{j=1} x_i x_j g_{kl}^{ij} \quad (\text{E.4})$$

Este promedio se puede evaluar mediante un muestreo de Monte Carlo como el descrito para la evaluación de los segundos coeficientes del virial.

Apéndice F

Cálculo del punto crítico en la teoría MW+CM

Como vimos en el apartado 7.1.3, la condición que determina el punto crítico de acuerdo a la ecuación de estado MW+CM, es:

$$\begin{cases} \frac{\nu k_B T_c}{a_{vdw}} - h_1(y_c; \alpha) = 0 \\ \frac{\nu k_B T_c}{a_{vdw}} - h_2(y_c; \alpha) = 0 \end{cases} \quad (\text{F.1})$$

La forma explícita de las funciones h_1 y h_2 es:

$$h_1(y, \alpha) = \frac{\mathcal{N}_1}{\mathcal{D}_1} \quad (\text{F.2})$$

$$h_2(y, \alpha) = \frac{\mathcal{N}_2}{\mathcal{D}_2} \quad (\text{F.3})$$

donde:

$$\mathcal{N}_1 = 2y (y^6 - 8y^5 + 26y^4 - 44y^3 + 41y^2 - 20y + 4) \quad (\text{F.4})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_1 = & 2\alpha y (2y^5 - 16y^4 + 51y^3 - 70y^2 + 27y + 12) \\ & - 3y^6 + 24y^5 - 78y^4 + 112y^3 - 53y^2 - 12y + 4 \end{aligned} \quad (\text{F.5})$$

$$\mathcal{N}_2 = 3y (y^8 - 11y^7 + 52y^6 - 138y^5 + 225y^4 - 231y^3 + 146y^2 - 52y + 8) \quad (\text{F.6})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_2 = & 2\alpha y (2y^7 - 22y^6 + 104y^5 - 281y^4 + 454y^3 - 395y^2 + 114y + 36) \\ & - 3y^8 + 33y^7 - 156y^6 + 424y^5 - 695y^4 + 613y^3 - 226y^2 - 28y + 8 \end{aligned} \quad (\text{F.7})$$

Para encontrar una buena aproximación inicial para resolver el sistema de ecuaciones que determina el punto crítico, reordenamos las ecuaciones del sistema F.1, y escribimos:

$$\begin{cases} \frac{\mathcal{V}k_B T_c}{a_{vdw}} = h_1(y_c; \alpha) \\ \frac{\overline{\mathcal{V}k_B T_c}}{a_{vdw}} = h_2(y_c; \alpha) \end{cases} \quad (\text{F.8})$$

dividiendo ahora una ecuación por otra, obtenemos:

$$\frac{h_1(y_c; \alpha)}{h_2(y_c; \alpha)} - 1 = 0 \quad (\text{F.9})$$

Llegados a este punto, resulta útil suponer que el parámetro molecular α es independiente de la temperatura. De este modo, resolviendo la ecuación anterior numéricamente, se obtiene una aproximación inicial para la fracción de empaquetado crítica, y_c^0 . Una vez determinada dicha aproximación, obtenemos la aproximación inicial para la temperatura crítica, T_c^0 a partir de cualquiera de las ecuaciones del sistema F.8.

Evidentemente, la condición inicial para y_c^0 se podría determinar también a partir de la siguiente ecuación:

$$h_1(y_c; \alpha) - h_2(y_c; \alpha) = 0 \quad (\text{F.10})$$

Sin embargo, el empleo de la condición F.9 resulta mucho más conveniente, ya que la pendiente de la función $h_1(y; \alpha)/h_2(y; \alpha)$ en torno a y_c es mucho mayor que la de la función $h_1(y; \alpha) - h_2(y; \alpha)$, lo que facilita la determinación de la raíz.

Una vez determinadas las aproximaciones iniciales y_c^0 y T_c^0 , el sistema de ecuaciones F.1 se puede resolver numéricamente para y_c y T_c mediante el método de Newton-Raphson. Al final del proceso iterativo, cuando se ha determinado y_c con suficiente precisión, la densidad crítica se obtiene como $\rho_c = y_c/\mathcal{V}$.

Apéndice G

Descripción de la Estructura y Termodinámica del Fluido de Referencia Lennard-Jones

En este apéndice describimos las teorías que hemos empleado en el capítulo 8 para implementar la teoría de Wertheim a un modelo de polímero formado por monómeros tipo Lennard-Jones.

G.1 La teoría de perturbaciones de Tang y Lu

A continuación, describiremos la teoría de perturbaciones de Tang y Lu. Cuando mencionemos aquí un potencial de referencia, nos referiremos a la parte repulsiva del potencial con el que interaccionan los monómeros que constituyen el polímero, y no al propio potencial de los monómeros, que es el potencial de referencia en la teoría de perturbaciones de Wertheim.

En esta teoría, se realiza una descomposición de tipo Barker-Henderson del potencial de los monómeros, de tal modo que u_0 se describe mediante un potencial de referencia repulsivo, w_{ref} , que contiene la parte positiva de u_0 , y una perturbación, w_{per} , que incorpora toda la parte negativa de u_0 (Barker y Henderson, 1967; McQuarrie, 1976):

$$w_{\text{ref}}(r) = \begin{cases} u_0(r) & r \leq t\sigma \\ 0 & r > t\sigma \end{cases} \quad \text{y} \quad w_{\text{per}}(r) = u_0(r) - w_{\text{ref}}(r) = \begin{cases} 0 & r \leq t\sigma \\ u_0(r) & r > t\sigma \end{cases} \quad (\text{G.1})$$

donde $t = 1.0013$ determina el valor de r en el que u_0 se hace negativo (recordar que estamos considerando un potencial de Lennard-Jones truncado). A continuación acoplamos el potencial de perturbación al potencial de referencia mediante un parámetro

de acoplamiento, λ , de tal modo que el potencial total, u_0 , se recupera para $\lambda = 1$:

$$w(r; \lambda) = w_{\text{ref}}(r) + \lambda w_{\text{per}}(r) \quad (\text{G.2})$$

Para proseguir, invocamos la relación fundamental de funcionales de la densidad que relaciona la energía libre de Helmholtz con la función de distribución radial (Hansen y McDonald, 1986):

$$\frac{\delta A}{\delta w(r; \lambda)} = \frac{1}{2} N \rho g(r; \lambda) \quad (\text{G.3})$$

Integrando esta ecuación mediante las reglas de cálculo de funcionales (Hansen y McDonald, 1986), se obtiene una expresión que relaciona la energía libre del fluido con la energía del fluido de referencia:

$$\frac{A}{N} - \frac{A_{\text{ref}}}{N} = \frac{1}{2} \rho \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \int_{t\sigma}^{\infty} g(r; \lambda) w_{\text{per}} 4\pi r^2 dr d\lambda \quad (\text{G.4})$$

A continuación, suponemos que la función de distribución radial puede expresarse como un desarrollo en serie de potencias de λ , $g(r; \lambda) = g_0(r) + g_1(r)\lambda + \dots$. Truncando esta serie en primer orden, se obtiene:

$$\frac{A}{N} - \frac{A_{\text{ref}}}{N} = \frac{1}{2} \rho \int_{t\sigma}^{\infty} g_0(r) w_{\text{per}}(r) 4\pi r^2 dr + \frac{1}{4} \rho \int_{t\sigma}^{\infty} g_1(r) w_{\text{per}}(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{G.5})$$

A continuación, describimos el potencial de referencia mediante un potencial de esferas duras de diámetro apropiado, d . Esta aproximación está justificada en la medida que el potencial de referencia está compuesto de la parte repulsiva del potencial u_0 (Barker y Henderson, 1967). De este modo, $\beta A_{\text{ref}}/N$ y g_0 se pueden considerar como la energía libre y la función de distribución radial de un sistema de esferas duras efectivas, mientras que g_1 puede determinarse empleando la relación de cierre MSA en la ecuación integral Ornstein-Zernike (Tang y Lu, 1997b). Sin embargo, las integrales que aparecen en la ecuación G.5 solo pueden resolverse numéricamente, lo que resulta inconveniente. Para obviar este problema, realizamos una nueva aproximación, que es realmente muy precisa y que permite obtener expresiones completamente analíticas para la ecuación de estado. La idea es ajustar el verdadero potencial, u_0 , a un potencial aproximado formado por dos términos de tipo Yukawa, tal y como sugieren Tang *et al.* (1997):

$$u(r)^{TY} = -k_0 \epsilon \frac{e^{-z_1(r-t\sigma)}}{r} + k_0 \epsilon \frac{e^{-z_2(r-t\sigma)}}{r} \quad (\text{G.6})$$

Realmente, el ajuste se realiza sólo para valores de r mayores que d , y la función resultante (con $k_0 = 2.4405$, $z_1 = 3.492456$ y $z_2 = 13.109857$) es virtualmente idéntica al

verdadero potencial. La diferencia es que, sustituyendo la ecuación G.6 en las contribuciones de primer y segundo orden de la ecuación G.5, y remplazando la función g_1 del fluido con potencial u_0 por la función g_1 correspondiente al potencial u^{TY} , se obtiene una expresión muy precisa para la ecuación G.5, que tiene la ventaja de ser completamente analítica.

Esto se consigue reordenando términos en la ecuación G.5, y expresándola de la siguiente forma:

$$\frac{\beta A}{N} = a_0 + a_1 + a_2 \quad (G.7)$$

donde a_0 viene dado por la ecuación de Carnahan-Starling:

$$a_0 = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (G.8)$$

mientras que

$$a_1 = \frac{1}{2}\rho \int_d^\infty (g_0 - 1)w_{per}^{TY} 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2}\rho \int_d^\infty w_{per} 4\pi r^2 dr - g_0(d) \int_d^{t\sigma} w_{per} 4\pi r^2 dr \quad (G.9)$$

y

$$a_2 = \frac{1}{4}\rho \int_d^\infty g_1(r)w_{per}^{TY} 4\pi r^2 dr + \frac{1}{4}\rho g_1(d) \int_{t\sigma}^d w_{per} 4\pi r^2 dr \quad (G.10)$$

En las últimas dos ecuaciones, se sobreentiende que w_{per}^{TY} es el potencial de perturbación expresado en términos de las funciones Yukawa (Ec. G.6); que en aquellas integrales en las que no es preciso emplear el potencial Yukawa para obtener resultados analíticos, empleamos en su lugar el autentico potencial, w_{per} ; que suponemos $g_0 = 1$ y $g_1 = 0$ para todos aquellos valores de r mayores que r_c ; y finalmente, que g_0 y g_1 se consideran constantes en el intervalo $[d, t\sigma]$. La única diferencia entre las expresiones obtenidas y las que sugieren Tang *et al.* (1997) y Tang y Lu (1997a) para el potencial Lennard-Jones (sin trincar) se encuentran en las integrales triviales de la forma $\int w_1 4\pi r^2 dr$.

La solución de los términos a_1 y a_2 es:

$$\begin{aligned} a_1 = & -\frac{12\eta\beta\epsilon}{d^3} \left[k_1 \left(\frac{L(z_1 d)}{z_1^2(1-\eta)^2 Q(z_1 d)} - \frac{1+z_1 d}{z_1^2} \right) \right. \\ & \left. - k_2 \left(\frac{L(z_2 d)}{z_2^2(1-\eta)^2 Q(z_2 d)} - \frac{1+z_2 d}{z_2^2} \right) \right] \\ & + 48\eta\beta\epsilon W_{cs}(r_c, d) - 48\eta\beta\epsilon g_0(d) W_{cs}(t\sigma, d) \end{aligned} \quad (G.11)$$

$$\begin{aligned}
a_2 = & -\frac{6\eta\beta^2\epsilon^2}{d^3} \left[\frac{k_1^2}{2z_1Q^4(z_1d)} + \frac{k_2^2}{2z_2Q^4(z_2d)} \right. \\
& \left. - \frac{2k_1k_2}{(z_1+z_2)Q^2(z_1d)Q^2(z_2d)} \right] \\
& -24\eta\beta^2\epsilon^2 \left[\frac{k_1/d}{Q^2(z_1d)} - \frac{k_2/d}{Q^2(z_2d)} \right] W_{cs}(t\sigma, d)
\end{aligned} \tag{G.12}$$

donde $\eta = \pi/6 d^3 \rho$ y $k_i = k_0 e^{z_i(t\sigma-d)}$. El diámetro de Barker-Henderson, que se define como

$$d = \int_0^\infty (1 - e^{-\beta w_{\text{ref}}(r)}) dr \tag{G.13}$$

lo hemos parametrizado empleando la fórmula propuesta por de Souza y Ben-Amotz (1993):

$$d/\sigma = 2^{1/6} \left[1 + \left(1 + \frac{T + c_2 T^2 + c_3 T^4}{c_1} \right)^{1/2} \right]^{-1/6} \tag{G.14}$$

donde $c_1 = 1.150167$, $c_2 = -0.046498$, y $c_3 = 0.0004477054$.

Por otro lado, la función Q se define como:

$$Q(t) = \frac{S(t) + 12\eta L(t)e^{-t}}{(1-\eta)^2 t^3} \tag{G.15}$$

donde

$$S(t) = (1-\eta)^2 t^3 + 6\eta(1-\eta)t^2 + 18\eta^2 t - 12\eta(1+2\eta) \tag{G.16}$$

y

$$L(t) = (1 + \eta/2)t + 1 + 2\eta \tag{G.17}$$

La función de distribución radial valorada en d es:

$$g_0(d) = \frac{1 + \eta/2}{(1-\eta)^2} \tag{G.18}$$

mientras que la función W_{cs} es,

$$\begin{aligned}
W_{cs}(x, y) = & \left\{ \frac{1}{3} \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^3 - \left(\frac{\sigma}{y} \right)^3 \right] - \frac{1}{9} \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{y} \right)^9 \right] - \right. \\
& \left. \frac{1}{3} \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \left[\left(\frac{x}{\sigma} \right)^3 - \left(\frac{y}{\sigma} \right)^3 \right] \right\} \frac{\sigma^3}{d^3}
\end{aligned} \tag{G.19}$$

Esta expresión es igual a la integral sobre el potencial de perturbación, w_{per} , en el intervalo $[x, y]$, salvo por unas constantes multiplicativas.

El factor de compresibilidad se puede obtener mediante derivación de la energía libre con respecto a la densidad. Por conveniencia, dividimos el factor de compresibilidad en tres términos, asociados a las contribuciones de orden cero, uno y dos:

$$Z = \frac{pV}{NkT} = Z_0 + Z_1 + Z_2 \quad (G.20)$$

donde

$$Z_0 = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (G.21)$$

$$\begin{aligned} Z_1 = a_1 - \frac{12\eta^2\beta\epsilon}{d^3} & \left[k_1 \left(\frac{(5/2 + \eta/2)z_1d + 4 + 2\eta}{z_1^2(1 - \eta)^3Q(z_1d)} - \frac{L(z_1d)Q'_\eta(z_1d)}{z_1^2(1 - \eta)^2Q^2(z_1d)} \right) \right. \\ & \left. - k_2 \left(\frac{(5/2 + \eta/2)z_2d + 4 + 2\eta}{z_2^2(1 - \eta)^3Q(z_2d)} - \frac{L(z_2d)Q'_\eta(z_2d)}{z_2^2(1 - \eta)^2Q^2(z_2d)} \right) \right] \\ & - 16\eta\beta\epsilon d \frac{\partial g_0(d)}{\partial d} W_{cs}(t\sigma, d) \end{aligned} \quad (G.22)$$

$$\begin{aligned} Z_2 = a_2 + \frac{12\eta^2\beta^2\epsilon^2}{d^3} & \left[\frac{k_1^2 Q'_\eta(z_1d)}{z_1 Q^5(z_1d)} + \frac{k_2^2 Q'_\eta(z_2d)}{z_2 Q^5(z_2d)} \right. \\ & \left. - \frac{2k_1 k_2 [Q'_\eta(z_1d)Q(z_2d) + Q(z_1d)Q'_\eta(z_2d)]}{(z_1 + z_2)Q^3(z_1d)Q^3(z_2d)} \right] \\ & + 48\eta^2\beta^2\epsilon^2 \left[\frac{k_1/d}{Q^3(z_1d)} Q'_\eta(z_1d) - \frac{k_2/d}{Q^3(z_2d)} Q'_\eta(z_2d) \right] W_{cs}(t\sigma, d) \end{aligned} \quad (G.23)$$

mientras que

$$-d \frac{\partial g_0(d)}{\partial d} = \frac{3\eta(5 + \eta)}{2(1 - \eta)^3} \quad (G.24)$$

y

$$Q'_\eta(t) = \frac{6(1 - \eta)t^2 + 36\eta t - 12(1 + 5\eta) + 12[(1 + 2\eta)t + 1 + 5\eta]e^{-t}}{(1 - \eta)^3 t^3} \quad (G.25)$$

Para calcular la fuerza de asociación, δ , podríamos suponer $g = g_0 + g_1$ y emplear las soluciones analíticas de g_0 y g_1 propuestas por Tang *et al.* (1997). Sin embargo, hemos

empleado la aproximación SEXP (simplified exponential), que mejora significativamente la evaluación de g en las proximidades de σ sin ningún coste adicional (Tang y Lu, 1997a). De acuerdo a esta aproximación, $g = g_0 e^{g_1}$. Una vez determinada g mediante este método, δ se calcula directamente por integración numérica de la ecuación 8.46. Antes de acabar, queremos señalar que la integral debe realizarse numéricamente porque el potencial de asociación permite fluctuaciones de la distancia de enlace. Sin embargo, si hubiesemos empleado un potencial de asociación infinitamente estrecho, de tal modo que solo hiciese falta conocer g en un punto, la integral sería analítica.

G.2 Ajuste de los datos de la teoría de ecuaciones integrales RHNC

En la versión de la teoría de Wertheim con termodinámica y estructura del sistema de referencia determinada mediante la ecuación integral RHNC, hemos seguido un enfoque similar al empleado por Johnson, Zollweg y Gubbins (1993) para describir el fluido de Lennard-Jones. En lugar de resolver la ecuación integral para cada uno de los estados termodinámicos deseados, lo que sería demasiado costoso, resolvimos la ecuación integral en 756 estados termodinámicos en un intervalo de temperaturas $1.1 \leq T \leq 6.0$ y un intervalo de densidades $0 < \rho < 0.85$. Para cada uno de estos estados, determinamos el factor de compresibilidad mediante la ecuación 8.60 y ajustamos los datos a una ecuación de tipo Benedict-Webb-Rubin Modificada:

$$\rho kT(Z - 1) = \sum_{i=1}^8 a_i \rho^{i+1} + F \sum_{i=1}^6 b_i \rho^{2i+1} \quad (\text{G.26})$$

donde $F = \exp(-\gamma \rho^2)$, mientras que la forma precisa de los coeficientes a_i y b_i se muestra en la tabla G.1. Una vez ajustado el factor de compresibilidad, la energía libre se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$A/N = \sum_{i=1}^8 \frac{a_i \rho^i}{i} + \sum_{i=1}^6 b_i G_i \quad (\text{G.27})$$

donde los coeficientes de tipo G_i se determinan a partir de la siguiente relación recursiva:

$$G_i = -\frac{F \rho^{2(i-1)} - 2(i-1)G_{i-1}}{2\gamma} \quad (\text{G.28})$$

El primer término de esta relación es $G_1 = (1 - F)/(2\gamma)$. Los parámetros del ajuste se muestran en la tabla G.2. El diámetro efectivo de esfera dura necesario para resolver la ecuación RHNC se determinó mediante el método de Lado *et al.* (1983), mientras que

i	a_i	b_i
1	$x_1T + x_2\sqrt{T} + x_3 + x_4/T + x_5/T^2$	$x_{20}/T^2 + x_{21}/T^3$
2	$x_6T + x_7 + x_8/T + x_9/T^2$	$x_{22}/T^2 + x_{23}/T^4$
3	$x_{10}T + x_{11} + x_{12}/T$	$x_{24}/T^2 + x_{25}/T^3$
4	x_{13}	$x_{26}/T^2 + x_{27}/T^4$
5	$x_{14}/T + x_{15}/T^2$	$x_{28}/T^2 + x_{29}/T^3$
6	x_{16}/T	$x_{30}/T^2 + x_{31}/T^3 + x_{32}/T^4$
7	$x_{17}/T + x_{18}/T^2$	—
8	x_{19}/T^2	—

Tabla G.1: Dependencia de los coeficientes a_i y b_i de la ecuación BWR (G.26) con la temperatura. Las x_j son parámetros ajustables cuyo valor se indica en la tabla G.2.

la función puente del fluido de esferas duras equivalentes se determina a partir de la parametrización de Malijevsky y Labik (1987); Labik y Malijevsky (1989).

Además de la termodinámica, es necesario determinar la fuerza de asociación, δ , del fluido de referencia. Con este fin, resolvemos la ecuación 8.46 para cada uno de los 756 estados termodinámicos. Para interpolar, ajustamos el cociente adimensional $\delta(\rho)/\delta(\rho=0)$ a la siguiente función:

$$\delta/\delta_0 = 1 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 a_{ij} \rho^i T^{(1-j)} \quad (\text{G.29})$$

Esto resulta mucho más sencillo que ajustar a la propia función δ , que varía varios ordenes de magnitud en el intervalo de temperaturas estudiado. Los parámetros del ajuste se pueden encontrar en la tabla G.3.

i	x_i	i	x_i
1	.421192000D+00	17	-.107917493D+03
2	.476645300D+01	18	.946452266D+03
3	-.915420500D+01	19	-.661602970D+03
4	.161011000D+01	20	.117245702D+03
5	-.152328700D+01	21	-.348234700D+01
6	.205245400D+01	22	.415445097D+03
7	-.348800300D+01	23	.325092260D+02
8	.459058600D+01	24	.136021606D+04
9	-.111109576D+03	25	-.672466920D+03
10	-.683045000D+00	26	-.114228784D+03
11	.106678670D+02	27	.602317138D+03
12	-.243251130D+02	28	.185990661D+03
13	.193579400D+02	29	-.116953259D+04
14	-.196790929D+03	30	.607836000D+00
15	-.172144369D+03	31	.656689000D+00
16	.262199061D+03	32	.588415000D+00

Tabla G.2: Parámetros del ajuste de los datos de la ecuación integral RHNC a la ecuación Benedict-Webb-Rubin Modificada. La notación es la misma que la empleada en Johnson *et al.* (1993). El parámetro de ajuste no-lineal toma el valor $\gamma = 3$.

i	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5
1	.496554000D+00	.129871000D+01	-.595011800D+01	.860280100D+01	-.452759900D+01
2	.101561200D+01	-.967002900D+01	.677884460D+02	-.950135670D+02	.471191210D+02
3	-.604253400D+01	.411972640D+02	-.252396610D+03	.376561440D+03	-.178249974D+03
4	.622698400D+01	-.680522730D+02	.391425109D+03	-.605492785D+03	.292582291D+03
5	-.691995000D+00	.357118100D+02	-.218469635D+03	.348511635D+03	-.171957868D+03

Tabla G.3: Parámetros a_{ij} del ajuste de los datos de δ/δ_0 obtenidos mediante la ecuación integral RHNC a la ecuación G.29.

Bibliografía

- Abascal, J. L. F. y Bresme, F. (1992). "Monte Carlo simulation of the equation of state of hard tetrahedral molecules". *Mol.Phys.* **76**, 1411–1421.
- Abascal, J. L. F., Lombardero, M. y Lago, S. (1981). *Mol.Phys.* **42**, 999–.
- Abe, A. y Flory, P. J. (1965). "The thermodynamic properties of mixtures of small, nonpolar molecules". *J.Am.Chem.Soc* **87**, 1838–1846.
- Abe, A. y Flory, P. J. (1966). "Treatment of liquid-liquid phase equilibria. hydrocarbon-perfluorocarbon mixtures". *J.Am.Chem.Soc* **88**, 2887–2893.
- Aicart, E., Tardajos, G. y Peña, M. D. (1980). *J.Chem.Eng.Data* **140**, 25–.
- Alejandro, J., Martínez-Casas, S. E. y Chapela, G. A. (1988). "On the calculation of the sphericity factor for fused hard sphere molecules". *Mol.Phys.* **65**, 1185–1193.
- Allen, M. y Tildesley, D. (1987). *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford.
- Almarza, N. G. (1992). En "Complex Fluids", (L. Garrido, editor). Springer Verlag, Berlin.
- Almarza, N. G., Enciso, E., Alonso, J., Bermejo, F. J. y Álvarez, M. (1990). "Monte Carlo simulations of liquid n-butane". *Mol.Phys.* **70**, 485–504.
- Almarza, N. G., Enciso, E., y Bermejo, F. J. (1992). "Monte Carlo simulation of liquid n-alkanes. i. intramolecular structure and thermodynamics". *J.Chem.Phys.* **96**, 4625–4632.
- Alvarez, M., Lomba, E., Martín, C. y Lombardero, M. (1992). "Structure factors of hydrogen halides". *J.Chem.Phys.* **103**, 3680–.
- Ambrose, D. y Tsonopoulos, C. (1995). "Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 2. normal alkanes". *J.Chem.Eng.Data* **40**, 531–546.

- Amos, M. D. y Jackson, G. (1992). "Bonded hard-sphere (BHS) theory for the equation of state of fused hard-sphere polyatomic molecules and their mixtures". *J.Chem.Phys.* **96**, 4604–4618.
- Anselme, M. J., Gude, M. y Teja, A. S. (1990). "The critical temperatures and densities of the n-alkanes from pentane to octadecane". *Fluid Phase Equilibria* **57**, 317–326.
- Archer, A. L. y Jackson, G. (1991). "Theory and computer simulations of heteronuclear diatomic hard-sphere molecules (hard dumbbells)". *Mol.Phys.* **73**, 881–896.
- Archer, A. L., Amos, M. D., Jackson, G. y McLure, I. (1996). "The theoretical prediction of the critical points of alkanes, perfluoroalkanes, and their mixtures using bonded hard sphere theory". *Int.J.Thermophys.* **17**, 201–.
- Atkins, P. W. y Beran, J. A. (1992). *General Chemistry*. Scientific American Books, New York.
- Attard, P. (1995). "Polymer born-green-yvon equation with proper triplet superposition approximation. results for hard-sphere chains". *J.Chem.Phys.* **102**, 5411–5426.
- Banaszak, M., Chiew, Y. C. y Radosz, M. (1993). "Thermodynamic perturbation theory: Sticky chains and square-well chains". *Phys.Rev. E* **48**, 3760–3765.
- Banaszak, M., Chiew, Y. C., O'Lenick, R. y Radosz, M. (1994). "Thermodynamic perturbation theory: Lennard-jones chains". *J.Chem.Phys.* **100**, 3803–3807.
- Barker, J. A. y Henderson, D. (1967). "Perturbation theory and equation of state for fluids. II. a succesful theory of liquids". *J.Chem.Phys.* **47**, 4714.
- Barker, J. A. y Henderson, D. (1976). "What is "liquid"? understanding the states of matter". *Rev. Modern Phys.* **48**, 587–671.
- Blas, F. J. y Vega, L. F. (1997). "Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory". *Mol.Phys.* **92**, 135–150.
- Blas, F. J. y Vega, L. F. (1998a). "Prediction of binary and ternary diagrams using the statistical associating fluid theory (SAFT) equation of state". *Ind.Eng.Chem.Res.* **37**, 660–674.
- Blas, F. J. y Vega, L. F. (1998b). "Critical behavior and partial miscibility phenomena in binary mixtures of hydrocarbons by the statistical associating fluid theory". *J.Chem.Phys.* **109**.

- Bokis, C. P., Donohue, M. D. y Hall, C. K. (1994). "Second virial coefficients for chain molecules". *Ind.Eng.Chem.Res.* **33**, 146–150.
- Boublik, T. (1975). *J.Chem.Phys.* **63**, 4084–.
- Boublik, T. (1986). "Background correlation functions in the hard sphere systems". *Mol.Phys.* **59**, 775–793.
- Boublik, T. (1987). *J.Chem.Phys.* **87**, 1751.
- Boublik, T. (1989). "Equation of state of linear fused hard-sphere models". *Mol.Phys.* **66**, 191–198.
- Boublik, T. y Nezbeda, I. (1977). *Chem.Phys.Lett.* **46**, 315–.
- Boublik, T. y Nezbeda, I. (1986). "P-V-T behaviour of hard body fluids. theory and experiment". *Collect. Czechoslovak Chem. Commun.* **51**, 2301–2426.
- Boublik, T., Vega, C. y Diaz-Peña, M. (1990). "Equation of state of chain molecules". *J.Chem.Phys.* **93**, 730–736.
- Boyd, R. H. y Phillips, P. J. (1993). *The Science of Polymer Molecules*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Bruns, W. (1996). "The second osmotic virial coefficient of polymer solutions". *Macromolecules* **29**, 2641–2643.
- Bruns, W. (1997). "The third osmotic virial coefficient of polymer solutions". *Macromolecules* **30**, 4429–4431.
- Carnahan, N. F. y Starling, K. E. (1969). "Equation of state for nonattracting rigid spheres". *J.Chem.Phys.* **51**, 635–636.
- Chandler, D. y Andersen, H. C. J. (1972). "Optimized cluster expansions for classical fluids. II. theory of molecular liquids". *J.Chem.Phys.* **57**, 1930–1937.
- Chapman, W. G. (1990). "Prediction of the thermodynamic properties of associating Lennard-Jones fluids: Theory and simulation". *J.Chem.Phys.* **93**, 4299–4304.
- Chapman, W. G., Jackson, G. y Gubbins, K. E. (1988). "Phase equilibria of associating fluids. chain molecules with multiple bonding sites". *Mol.Phys.* **65**, 1057–1079.
- Chapman, W. G., Gubbins, K., Jackson, G. y Radosz, M. (1989). "Saft: Equation of state solution model for associating fluids". *Fluid Phase Equilibria* **52**, 31–38.

- Chapman, W. G., Gubbins, K., Jackson, G. y Radosz, M. (1990). "New reference equation of state for associating liquids". *Ind.Eng.Chem.Res.* **29**, 1709–1721.
- Chatterjee, A. P. y Schweizer, K. S. (1998). "Analytic integral equation theory for the critical properties of homopolymer fluids". *J.Chem.Phys.* **108**, 3813–3826.
- Chen, C.-K., Banaszak, M. y Radosz, M. (1998). "Statistical associating fluid theory equation of state with Lennard-Jones reference applied to pure and binary n-alkane systems". *J.Phys.Chem. B* **102**, 2427–2431.
- des Cloizeaux, J. (1975). "The lagrangian theory of polymer solutions at intermediate concentrations". *J.Phys.(Paris)* **36**, 281–290.
- Conroy, H. (1967). *J.Chem.Phys.* **47**, 5307–.
- Costa, L. A., Zhou, Y., Hall, C. K. y Carra, S. (1995). "Fused hard-sphere chain molecules: Comparison between Monte Carlo simulations for the bulk pressure and generalized flory theories". *J.Chem.Phys.* **102**, 6212–6223.
- Cui, S. T., Cummings, P. T. y Cochran, H. D. (1997). "Configurational bias Gibbs ensemble Monte Carlo simulation of vapor-liquid equilibria of linear and short-branched alkanes". *Fluid Phase Equilibria* **141**, 45–61.
- Curro, J. G. y Schweizer, K. S. (1987). "Equilibrium theory of polymer liquids: Linear chains". *J.Chem.Phys.* **87**, 1842–1846.
- Dautenhahn, J. y Hall, C. K. (1994). "Monte Carlo simulations of off-lattice polymer chains: Effective pair potentials in dilute solutions". *Macromolecules* **27**, 5399–5412.
- Davies, L. A., Gil-Villegas, A. y Jackson, G. (1999). "An analytical equation of state for chain molecules formed from yukawa segments". *J.Chem.Phys.* **111**, 8659–8665.
- Dickman, R. (1989). "On the equation of state of athermal lattice chains: Test of mean-field and scaling theories in two dimensions". *J.Chem.Phys.* **91**, 454–460.
- Dickman, R. y Hall, C. K. (1986). "Equation of state for chain molecules: Continuous-space analog of flory theory". *J.Chem.Phys.* **85**, 4108–4115.
- Dickman, R. y Hall, C. K. (1988). "High density Monte Carlo simulations of chain molecules: Bulk equation of state and density profile near walls". *J.Chem.Phys.* **89**, 3168–3174.
- Dijkstra, M. J. (1997). "Confined thin films of linear and branched alkanes". *J.Chem.Phys.* **107**, 3277–3288.

- Dodd, L. R. y Theodorou, D.Ñ. (1991). *Mol.Phys.* **72**, 1313-.
- Dodd, L. R. y Theodorou, D.Ñ. (1994). "Atomistic Monte Carlo simulation and continuum mean field theory of the structure and equation of state properties of alkane and polymer melts". En "Advances in Polymer Science", (L. Monnerie y U. W. Suter, editores), Springer-Verlag, Berlin, volumen 116, pgs. 249-282.
- Enciso, E. y Lombardero, M. (1981). *Mol.Phys.* **44**, 725-.
- Enciso, E., Alonso, J., Almarza, N. G. y Bermejo, F. J. (1989a). "Statistical mechanics of small chain molecular liquids. I. conformational properties of modeled n-butane". *J.Chem.Phys.* **90**, 413-421.
- Enciso, E., Alonso, J., Almarza, N. G. y Bermejo, F. J. (1989b). "Statistical mechanics of small chain molecular liquids. II. structure and thermodynamic properties of modeled n-butane liquid". *J.Chem.Phys.* **90**, 422-430.
- Errington, J. R. y Panagiotopoulos, A. Z. (1999). "A new intermolecular potential model for the n-alkane homologous series". *J.Phys.Chem. B* **103**, 6314-6322.
- Escobedo, F. A. y de Pablo, J. J. (1995). "Chemical potential and equations of state of hard core chain molecules". *J.Chem.Phys.* **103**, 1946-1956.
- Escobedo, F. A. y de Pablo, J. J. (1996). "Simulation and prediction of vapour-liquid equilibria for chain molecules". *Mol.Phys.* **87**, 347-366.
- Evans, B. (1992). "Density functionals in the theory of nonuniform fluids". En "Fundamentals of Inhomogeneous Fluids", (D. Henderson, editor), Marcel Dekker, New York, capítulo 3, pgs. 85-175.
- Fischer, J. (1980). *J.Chem.Phys.* **72**, 5371.
- Flory, P. J. (1941). *J.Chem.Phys.* **9**, 660.
- Flory, P. J. (1954). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca.
- Flory, P. J. (1964). "Statistical thermodynamics of liquid mixtures". *J.Am.Chem.Soc* **87**, 1833-1838.
- Flory, P. J. (1969). *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. John Wiley & sons, New York.
- Flory, P. J., Orwoll, R. A. y Vrij, A. (1964a). "Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I. an equation of state for normal paraffin hydrocarbons". *J.Am.Chem.Soc* **86**, 3507-3514.

- Flory, P. J., Orwoll, R. A. y Vrij, A. (1964b). "Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. II. liquid mixtures of normal paraffin mixtures". *J.Am.Chem.Soc* **86**, 3515–3520.
- Freeman, P. I. y Rowlinson, J. S. (1960). "Lower critical points in polymer solutions". *Polymer* **1**, 20–26.
- Frenkel, D. (1988). *J.Phys.Chem.* **92**, 5314–.
- Frenkel, D. y Smit, B. (1996). *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego.
- Frenkel, D., Mooij, G. C. A. M. y Smit, B. (1991). "Novel scheme to study structural and thermal properties of continuously deformable molecules". *J.Phys.: Condens. Matter* **3**, 3053–3076.
- Friedman, H. L. (1985). *A Course in Statistical Mechanics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Fujita, H. (1988). "Some unsolved problems on dilute polymer solutions". *Macromolecules* **21**, 179–185.
- Galindo, A., Whitehead, P. J., Jackson, G. y Burgess, A.Ñ. (1997). "Predicting the high-pressure phase equilibria of mixtures of hydrogen fluoride with water, difluoromethane (hfc-32), and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (hfc-134a) using a simplified saft approach". *J.Phys.Chem. B* **101**, 2082–2091.
- Galindo, A., Gil-Villegas, A., Whitehead, P. J., Jackson, G. y Burgess, A.Ñ. (1998). "Prediction of phase equilibria for refrigerant mixtures of difluoromethane (hfc-32), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (hfc-134a) and pentafluoroethane (hfc 125a) using saft-vr". *J.Phys.Chem. B* **102**, 7632–7639.
- Gan, H. H. y Eu, B. C. (1995). "Self-consistent integral-equation theory of chain-molecular liquids: Structure and thermodynamics". *J.Chem.Phys.* **103**, 2140–2156.
- Gan, H. H. y Eu, B. C. (1996). "Polymer kirkwood integral equations: Structure and equation of state of polymeric liquids". *AIChE. J.* **42**, 2960–2966.
- Gao, J. y Weiner, J. H. (1989). "Contribution of covalent bond force to pressure in polymer melts". *J.Chem.Phys.* **91**, 3168–3173.
- Gelin, B. R. y Karplus, M. (1979). *Biochemistry* **18**, 1256–.
- de Gennes, P. G. (1979). *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca.

- Ghonasgi, D. y Chapman, W. G. (1994). "Prediction of the properties of model polymer solutions and blends". *AIChE. J.* **40**, 878–887.
- Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P. J., Mills, S. J., Jackson, G. y Burgess, A.Ñ. (1997). "Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range". *J.Chem.Phys.* **106**, 4168–4186.
- Go, N. y Scheraga, H. A. (1976). "On the use of classical statistical mechanics in the treatment of polymer chain conformation". *Macromolecules* **9**, 535–542.
- Gray, C. G. y Gubbins, K. E. (1984). *Theory of Molecular Fluids*, volumen 1: Fundamentals de *The International Series of Monographs on Chemistry*. Clarendon Press, Oxford.
- Hadwiger, H. (1955). *Altes und Neues uber Konvexe Korper*. Birkhauser, Basel.
- Hamad, E. Z. (1996). "Simple relationship between statistical mechanics expectation values". *J.Chem.Phys.* **105**, 4761–4763.
- Hansen, J.-P. y McDonald, I. R. (1986). *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London.
- Helfand, E. (1979). "Flexible vs rigid constraints in statistical mechanics". *J.Chem.Phys.* **71**, 5000–5007.
- Hill, T. L. (1956). *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Honnell, K. G. y Hall, C. K. (1989). "A new equation of state for athermal chains". *J.Chem.Phys.* **90**, 1841–1855.
- Honnell, K. G., Hall, C. K. y Dickman, R. (1987). "On the pressure equation for chain molecules". *J.Chem.Phys.* **87**, 664–674.
- Huggins, M. L. (1941). *J.Chem.Phys.* **9**, 440.
- Jackson, G. y Sears, R. (1994). "Theory of self equilibria in associating systems: Chain and ring aggregates, amphiphiles and liquid crystals". En "Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids", (M. Baus, L. F. Rull y J.-P. Ryckaert, editores), Kluwer, Dordrecht, pgs. 625–640.
- Johnson, J. K., Zollweg, J. A. y Gubbins, K. E. (1993). "The Lennard-Jones equation of state revisited". *Mol.Phys.* **78**, 591–618.
- Johnson, J. K., Muller, E. A. y Gubbins, K. E. (1994). "Equation of state for Lennard-Jones chains". *J.Phys.Chem.* **98**, 6413–6419.

- Jorgensen, W. L., Madura, J. D. y Swenson, C. J. (1984). "Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons". *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6638–6646.
- Kalos, M. H. y Whitlock, P. A. (1986). *Monte Carlo Methods*, volumen 1. John Wiley & Sons, New York.
- Khalatur, P. G. y Kholkhlov, A. R. (1998). "Hybrid MC/RISM technique for simulation of polymer solutions: Monte Carlo + RISM integral equations". *Mol. Phys.* **93**, 555–572.
- Kierlik, E. y Rosinberg, M. L. (1993). "A perturbation density functional theory for polyatomic fluids. II. flexible molecules". *J. Chem. Phys.* **99**, 3950–3965.
- Kihara, T. (1963). "Convex molecules in gaseous and crystalline states". Wiley-Interscience, New York, volumen 5 de *Advances in Chemical Physics*, pgs. 147–188.
- Korsten, H. (1998). "Critical properties of hydrocarbon systems". *Chem. Eng. Technol.* **21**, 229–244.
- Kurata, M., Fukatsu, M., Sotobayashi, H. y Yamakawa, H. (1964). "Second virial coefficient of linear polymer molecules". *J. Chem. Phys.* **41**, 139–149.
- Labaig, J. M. (1999). *Coeficientes del virial y ecuación de estado para modelos de polímeros*. Tesina, Facultad de C.C. Químicas, Universidad Complutense.
- Labik, S. y Malijevsky, A. (1989). *Mol. Phys.* **67**, 431.
- Labik, S. y Smith, W. R. (1988). "Cavity distribution functions of pure and mixed hard-sphere systems". *J. Chem. Phys.* **88**, 1223–1227.
- Labik, S., Malijevsky, A. y Vonka, P. (1985). "A rapidly convergent method of solving the OZ equation". *Mol. Phys.* **56**, 709–715.
- Labik, S., Malijevsky, A. y Nezbeda, I. (1987). "Correlation functions of hard body fluids from thermodynamic properties of their mixtures". *Mol. Phys.* **60**, 1107–1120.
- Lado, F. (1973). *Phys. Rev. A* **8**, 2548.
- Lado, F., Foiles, S. M. y Ashcroft, N. W. (1983). *Phys. Rev. A* **45**, 2374.
- Landau, L. D. y Lifshitz, E. M. (1975). *Mecánica*, volumen 1 de *Curso de Física Teórica*. Editorial Reverte, Barcelona.
- Laso, M., de Pablo, J. J. y Suter, U. W. (1992). "Simulation of phase equilibria for chain molecules". *J. Chem. Phys.* **97**, 2817–2819.

- Leontidis, E., Forrest, B. M., Widmann, A. H. y Suter, U. W. (1995). "Monte Carlo algorithms for the atomistic simulation of condensed polymer phases". *J.Chem.Soc. Faraday Trans.* **91**, 2355–2368.
- Longuet-Higgins, H. y Widom, B. (1964). *Mol.Phys.* **8**, 549–.
- López Rodríguez, A., Vega, C., Freire, J. J. y Lago, S. (1993). "Improved results for the potential parameters of methyl and methylene obtained from second virial coefficients of n-alkanes". *Mol.Phys.* **80**, 1565–1567.
- López Rodríguez, A., Vega, C. y Freire, J. J. (1999). "Determination of potential parameters for alkanes". *J.Chem.Phys.* **111**, 438–439.
- MacDowell, L. G. y Vega, C. (1998a). "The second virial coefficient of hard alkane models". *J.Chem.Phys.* **109**, 5670–5680.
- MacDowell, L. G. y Vega, C. (1998b). "Vapor-liquid equilibria of linear and branched alkanes from perturbation theory". *J.Chem.Phys.* **109**, 5681–5690.
- MacDowell, L. G., Vega, C. y López-Rodríguez, A. (1999). "Critical properties of mixtures of alkanes from perturbation theory". *J.Chem.Phys.* **111**, 3183–3191.
- MacDowell, L. G., Müller, M., Vega, C. y Binder, K. (2000). "Equation of state and critical behavior of polymer models: A quantitative comparison between wertheim's thermodynamic perturbation theory and computer simulations". *J.Chem.Phys.* Enviado.
- Macedonia, M. D. y Maginn, E. J. (1999). "A biased grand canonical Monte Carlo method for simulating adsorption using all-atom and branched united atom models". *Mol.Phys.* **96**, 1375–1390.
- Mackie, A. D., Panagiotopoulos, A. Z. y Kumar, S. K. (1995). "Monte Carlo simulations of phase equilibria for a lattice homopolymer model". *J.Chem.Phys.* **102**, 1014–1023.
- Mackie, A. D., Tavittian, B., Boutin, A. y Fuchs, A. (1997). "Vapour-liquid phase equilibria predictions of methane-alkane mixtures by monte carlo simulation". *Mol.Sim.* **19**, 1–16.
- Maginn, E. J., Bell, A. T. y Theodorou, D.Ñ. (1995). "Sorption thermodynamics, siting, and conformation of long n-alkanes in silicalite as predicted by configurationa-bias Monte Carlo integration". *J.Phys.Chem.* **99**, 2057–2079.
- Malanoski, A. P. y Monson, P. A. (1999). "Solid-fluid equilibrium in molecular models of n-alkanes". *J.Chem.Phys.* **110**, 664–675.

- Malijevsky, A. y Labik, S. (1987). *Mol.Phys.* **60**, 663.
- Mansoori, G. A. y Canfield, F. B. (1969). "Variational approach to the equilibrium thermodynamic properties of simple liquids. I". *J.Chem.Phys.* **51**, 4958-4967.
- Martin, M. G. y Siepmann, J. I. (1998). "Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes". *J.Phys.Chem. B* **102**, 2569-2577.
- Martin, M. G. y Siepmann, J. I. (1999). "Novel configurational-bias Monte Carlo method for branched molecules. transferable potentials for phase equilibria. 2. united-atom description of branched alkanes". *J.Phys.Chem. B* **103**, 4508-4517.
- Mayer, J. E. y Mayer, M. G. (1977). *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons, New York, segunda edición.
- McDonald, I. R. (1972). "NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures". *Mol.Phys.* **23**, 41-58.
- McQuarrie, D. A. (1976). *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York.
- McQuarrie, D. A. y Katz, J. L. (1966). *J.Chem.Phys.* **44**, 2398-.
- Melenkevitz, J., Curro, J. G. y Schweizer, K. S. (1993). "Variational approach to the conformation of flexible polymers in solution". *J.Chem.Phys.* **99**, 5571-5580.
- Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M.Ñ., Teller, A.Ñ. y Teller, E. (1953). "Equation of state calculations by fast computing machines". *J.Chem.Phys.* **21**, 1087-1092.
- Mon, K. K. (2000). "Hard sphere perturbation theory of dense fluids with singular perturbation". *J.Chem.Phys.* **112**, 3245-3247.
- Monson, P. A. y Morris, G. P. (1985). "Recent progress in the statistical mechanics of interaction site fluids". pgs. 451-550.
- Morrison, R. T. y Boyd, R.Ñ. (1987). *Organic Chemistry*. Allyn and Bacon, Boston, quinta edición.
- Nakanishi, K., Kurata, M. y Tamura, M. (1960). *J.Chem.Eng.Data* **5**, 210.
- Nath, S. K. y de Pablo, J. J. (2000). "Simulation of vapor-liquid equilibria for branched alkanes". *Mol.Phys.* **98**, 231-238.
- Nath, S. K., Escobedo, F. A. y de Pablo, J. J. (1998). "On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes". *J.Chem.Phys.* **108**, 9905-9911.

- Nezbeda, I. (1977). *Mol.Phys.* **33**, 1287–.
- Nikitin, E. D., Pavlov, P. A. y Bessonova, N. V. (1994). *J.Chem. Thermodyn.* **26**, 177.
- Nikitin, E. D., Pavlov, P. A. y Skripov, P. V. (1996). “Estimation of the critical constants of long-chain normal alkanes”. *Int.J.Thermophys.* **17**, 455–469.
- Nikitin, E. D., Pavlov, P. A. y Popov, A. P. (1997). “Vapour-liquid critical temperatures and pressures of normal alkanes with from 19 to 36 carbon atoms, naphthalene and m-terphenyl determined by the pulse-heating technique”. *Fluid Phase Equilibria* **141**, 155–164.
- Onsager, L. (1949). *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51**, 627–.
- Orwoll, R. A. y Flory, P. J. (1967a). “Equation-of-state parameters for normal alkanes. correlation with chain length”. *J.Am.Chem.Soc* **89**, 6814–6822.
- Orwoll, R. A. y Flory, P. J. (1967b). “Thermodynamic properties of binary mixtures of n-alkanes”. *J.Am.Chem.Soc* **89**, 6822–6829.
- de Pablo, J. J., Laso, M. y Suter, U. W. (1992). “Simulation of polyethylene above and below the melting point”. *J.Chem.Phys.* **96**, 2395–2403.
- Padilla, P. y Vega, C. (1995). “Packing effects on the conformational equilibrium of alkanes”. *Mol.Phys.* **84**, 435–450.
- Panagiotopoulos, A. Z. (1987). “Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble”. *Mol.Phys.* **61**, 813–826.
- Patterson, D. (1969). “Free volume and polymer solubility. a qualitative view”. *Macromolecules* **2**, 672–677.
- Pavlicek, J. y Boublik, T. (1992). “Equilibrium behavior of n-alkanes from the convex molecule perturbation theory”. *J.Phys.Chem.* **96**, 2298–2301.
- Pavlicek, J., Aim, K. y Boublik, T. (1995). “Fluids of the kihara molecules. 1. pair potential parameters of n-alkanes from the vapor-liquid coexistence data”. *J.Phys.Chem.* **99**, 15 662–15 668.
- Peña, M. D. y Menduina, C. (1974). “Excess enthalpies at 323.15 K of binary mixtures of benzene with n-alkanes”. *JCT* **6**, 1097–1102.
- Peña, M. D. y Benitez de Soto, M. (1965). *Anales Real Soc.Espan.Fis.Quim.* **61**, 1163–.
- Peña, M. D. y Tardajos, G. (1978). “Isothermal compressibilities of n-alkanes and benzene”. *JCT* **10**, 19–24.

- Peña, M. D., Tardajos, G., Arenosa, R. L. y Menduiña, C. (1979). "Isothermal compressibility of benzene + n-undecane, + n-dodecane, + n-tetradecane, and + n-hexadecane". *JCT* **11**, 951-957.
- Percus, J. K. y Yevick, G. J. (1958). *Phys.Rev.* **110**, 1-.
- Phan, S., Kierlik, E., Rosinberg, M. L., Yu, H. y Stell, G. (1993). "Equation of state for hard chain molecules". *J.Chem.Phys.* **99**, 5326-5335.
- Phan, S., Kierlik, E. y Rosinberg, M. L. (1994). "An equation of state for fused hard-sphere polyatomic molecules". *J.Chem.Phys.* **101**, 7997-8003.
- Poncela, A., Rubio, A. M. y Freire, J. J. (1997). "Determination of the potential parameters of a site model from calculations of second virial coefficients of linear and branched alkanes". *Mol.Phys.* **91**, 189-201.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. y Flannery, B. P. (1992). *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge University Press, Cambridge, segunda edición.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. y Poling, B. E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York.
- Reiss, H., Frisch, H. L. y Lebowitz, J. L. (1959). "Improved results for the potential parameters of methyl and methylene obtained from second virial coefficients of n-alkanes". *J.Chem.Phys.* **31**, 369-.
- Rigby, M. (1976). *Mol.Phys.* **32**, 575-.
- Rosebluth, M. N. y Rosebluth, A. W. (1955). "Monte Carlo simulations of the average extension of molecular chains". *J.Chem.Phys.* **23**, 356-359.
- Rowlinson, J. (1988). "Van der Waals and the physics of liquids". En "On the Continuity of the Gaseous and Liquid States", (J. Lebowitz, editor), North-Holland, Amsterdam, volumen XIV de *Studies in Statistical Mechanics*. Introducción a la edición en inglés de la tesis doctoral de Van der Waals.
- Rowlinson, J. y Swinton, F. (1982). *Liquids and Liquid Mixtures*. Butterworth, London, tercera edición.
- Rubio, A. M. y Freire, J. J. (1996). "Monte Carlo calculations of second virial coefficients for linear and star chains in a good solvent". *Macromolecules* **29**, 6946-6951.
- Ryckaert, J.-P. y Bellemans, A. (1978). "Molecular dynamics of liquid alkanes". *Chem.Soc. Faraday Discussions* **66**, 95-106.

- Ryckaert, J.-P., McDonald, I. R. y Klein, M. L. (1989). "Disorder in the pseudohexagonal rotator phase of n-Alkanes: Molecular-dynamics calculations of tricosane". *Mol.Phys.* **67**, 957-979.
- Ryckaert, J.-P., Klein, M. L. y McDonald, I. R. (1994). "Computer simulations and the interpretation of incoherent neutron scattering experiments on the solid rotator phases of long-chain alkanes". *Mol.Phys.* **83**, 439-458.
- Schweizer, K. S. y Curro, J. G. (1997). "Integral equation theories of the structure, thermodynamics and phase transitions of polymer fluids". En "Advances in Chemical Physics", (I. Prigogine y S. A. Rice, editores), John Wiley & Sons, New York, volumen XCVIII, pgs. 1-141.
- Sheng, Y.-J., Panagiotopoulos, A. Z., Kumar, S. K. y Szleifer, I. (1994). "Monte Carlo calculations of phase equilibria for a bead-spring polymeric model". *Macromolecules* **27**, 400-406.
- Siepmann, J. I. (1990). "A method for the direct calculation of chemical potentials for dense chain systems". *Mol.Phys.* **70**, 1145-1158.
- Siepmann, J. I. y Frenkel, D. (1992). "Configurational-Bias Monte Carlo: A new sampling scheme for flexible chains". *Mol.Phys.* **75**, 59-70.
- Siepmann, J. I., Karaborni, S. y Smit, B. (1993). "Simulating the critical properties of complex fluids". *Nature* **365**, 330-332.
- Siepmann, J. I., Martin, M. G., Mundy, C. J. y Klein, M. K. (1997). "Intermolecular potentials for branched alkanes and the vapour-liquid phase equilibria of n-heptane, 2-methylhexane, and 3-ethylpentane". *Mol.Phys.* **90**, 687-693.
- Smit, B. (1995). "Grand canonical monte carlo simulations of chain molecules: Adsorption isotherms of alkanes in zeolites". *Mol.Phys.* **85**, 153-172.
- Smit, B., Karaborni, S. y Siepmann, J. I. (1995). "Computer simulations of vapour-liquid phase equilibria of n-alkanes". *J.Chem.Phys.* **102**, 2126-2140. Erratum: *J.Chem.Phys.* **109**, 352 (1998).
- Smith, W. R. y Nezbeda, I. (1983). "The reference average Mayer-function (RAM) perturbation theory for molecular fluids". En "Molecular-Based Study of Fluids", (J. M. Haile y G. A. Mansoori, editores), número 204 en Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, pgs. 235-279.
- Smith, W. R., Nezbeda, I., Strnad, M., Triska, B., Labik, S. y Malijevsky, A. (1998). "Generalized thermodynamic perturbation theory for polyatomic fluid mixtures. i. formulation and results for chemical potentials". *J.Chem.Phys.* **109**, 1052.

- Solc, K. (1971). "Shape of random-flight chain". *J.Chem.Phys.* **53**, 335–344.
- Somcynsky, T. (1982). "The lower critical solution temperature of non-polar polymer solutions: An introduction". *Polymer.Eng.Science.* **22**, 58–63.
- de Souza, L. E. S. y Ben-Amotz, D. (1993). "Optimized perturbed hard sphere expression for the structure and thermodynamics of the lennard-jones fluid". *Mol.Phys.* **78**, 137.
- Tan, T. T. M. y Rode, B. M. (1995). "Molecular modelling of polymers, 1. prediction of critical values of oligomethylenes". *Macromol. Theory Simul.* **4**, 983–989.
- Tang, Y. y Lu, B. C.-Y. (1993). "A new solution of the Ornstein-Zernike equation from the perturbation theory". *J.Chem.Phys.* **99**, 9828–9835.
- Tang, Y. y Lu, B. C.-Y. (1996). "Direct calculation of radial distribution function for hard-sphere chains". *J.Chem.Phys.* **105**, 8262–8265.
- Tang, Y. y Lu, B. C.-Y. (1997a). "Analytical description of the Lennard-Jones fluid and its application". *AIChE. J.* **43**, 2215–2226.
- Tang, Y. y Lu, B. C.-Y. (1997b). "Analytical representation of the radial distribution function for classical fluids". *Mol.Phys.* **90**, 215–224.
- Tang, Y., Tong, Z. y Lu, B. C.-Y. (1997). "An analytical equation of state based on the Ornstein-Zernike equation". *Fluid Phase Equilibria* **134**, 21.
- Taylor, M. P. y Lipson, J. E. G. (1998). "A Bonr-Green-Yvon equation for flexible chain-molecule fluids. i. general formalism and numerical results for short hard-sphere chains". *J.Chem.Phys.* **102**, 2118–2125.
- Thiele, E. (1963). "Equation of state for hard spheres". *J.Chem.Phys.* **39**, 474–.
- Tillman, P. A., Rottach, D. R., McCoy, J. D., Plimpton, S. J. y Curro, J. G. (1997). "The effect of attractions on the structure and thermodynamics of model polymer blends". *J.Chem.Phys.* **107**, 4024–.
- Toxvaerd, S. (1997). "Equation of state of alkanes II". *J.Chem.Phys.* **107**, 5197–5204.
- Tsonopoulos, C. (1987). "Critical constants of normal alkanes from methane fo polyethylene". *AIChE. J.* **33**, 2080–2083.
- Tsonopoulos, C. y Tan, Z. (1993). "The critical constants of normal alkanes from methane to polyethylene II. application of the flory theory". *Fluid Phase Equilibria* **83**, 127–138.

- Vega, C. (1991). *Termodinámica Estadística de Líquidos*. Tesis Doctoral, Facultad de C.C. Químicas.
- Vega, C. y Lago, S. (1991). *J.Chem.Phys.* **94**, 310–.
- Vega, C. y López Rodríguez, A. (1996). “Second virial coefficients, critical temperatures, and the molecular shapes of long n-alkanes”. *J.Chem.Phys.* **105**, 4223–4233.
- Vega, C. y MacDowell, L. G. (1996). “Understanding the critical properties of chain molecules”. *Mol.Phys.* **88**, 1575–.
- Vega, C. y MacDowell, L. G. (2000). “Critical temperature of infinitely long chains from wertheim’s perturbation theory”. *Mol.Phys.* Enviado.
- Vega, C. y Monson, P. A. (1997). “Plastic crystal phases of hard dumbbells and hard spherocylinders”. *J.Chem.Phys.* **107**, 2696–2697.
- Vega, C., Lago, S. y Garzon, B. (1994). “Virial coefficients and equation of state of hard alkane models”. *J.Chem.Phys.* **100**, 2182–2190.
- Vega, C., MacDowell, L. G. y Padilla, P. (1996). “Equation of state for hard n-alkane models: Long chains”. *J.Chem.Phys.* **104**, 701–713.
- Vega, C., MacDowell, L. G. y López-Rodríguez, A. (1999). “Excess properties of mixtures of n-alkanes from perturbation theory”. *J.Chem.Phys.* **111**, 3192–3201.
- Vlugt, T. J. H., Martin, M. G., Smit, B., Siepmann, J. I. y Krishna, R. (1998). “Improving the efficiency of the configurational-bias Monte Carlo algorithm”. *Mol.Phys.* **94**, 727–733.
- Vlugt, T. J. H., Krishna, R. y Smit, B. (1999). “Molecular simulations of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures in silicalite”. *J.Phys.Chem. B* **103**, 1102–1118.
- Walsh, J. M. y Gubbins, K. E. (1990). “A modified thermodynamic perturbation theory equation for molecules with fused hard sphere cores”. *J.Phys.Chem.* **94**, 5115–5120.
- Weeks, J. D., Chandler, D. y Andersen, H. C. (1971). “Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids”. *J.Chem.Phys.* **54**, 5237.
- Wertheim, M. S. (1963). *Phys.Rev.Let.* **10**, 321–.
- Wertheim, M. S. (1984a). “Fluids with highly directional attractive forces. I. statistical thermodynamics”. *J.Stat.Phys.* **35**, 19–34.

- Wertheim, M. S. (1984b). "Fluids with highly directional attractive forces. II. thermodynamic perturbation theory and integral equations". *J.Stat.Phys.* **35**, 35–47.
- Wertheim, M. S. (1986a). "Fluids with highly directional attractive forces. III. multiple attraction sites". *J.Stat.Phys.* **42**, 459–476.
- Wertheim, M. S. (1986b). "Fluids with highly directional attractive forces. IV. equilibrium polymerization". *J.Stat.Phys.* **42**, 477–492.
- Wertheim, M. S. (1987). "Thermodynamic perturbation theory of polymerization". *J.Chem.Phys.* **87**, 7323–7331.
- Wichert, J. M. y Hall, C. K. (1994). "Second virial coefficient calculations for square-well chain molecules". *Macromolecules* **27**, 2744–2756.
- Widom, B. (1963). "Some topics in the theory of fluids". *J.Chem.Phys.* **39**, 2808–2812.
- Wilding, N. B., Müller, M. y Binder, K. (1996). "Chain length dependence of the polymer-solvent critical point parameters". *J.Chem.Phys.* **105**, 802–809.
- Williamson, D. C. y Guevara, Y. (1999). "Deviation from corresponding states for a fluid of square well spherocylinders". *J.Phys.Chem. B* **103**, 7522–7530.
- Williamson, D. C. y Jackson, G. (1995). "Excluded volume for a pair of linear chains of tangent hard spheres with an arbitrary relative orientation". *Mol.Phys.* **86**, 819–836.
- Wood, W. W. (1967). "Monte Carlo calculations for hard disks in the isothermal-isobaric ensemble". *J.Chem.Phys.* **48**, 415–434.
- Wood, W. W. (1970). *J.Chem.Phys.* **52**, 729–.
- Yethiraj, A. (1995). "Monte Carlo simulations for the equation of state of athermal linear alkanes". *J.Chem.Phys.* **102**, 6874–6880.
- Yethiraj, A. y Hall, C. K. (1991). "Generalized flory equations of state for square-well chains". *J.Chem.Phys.* **95**, 8494–8506.
- Yethiraj, A. y Schweizer, K. S. (1992). "Self-consistent polymer integral equation theory: Comparison with Monte Carlo simulations and alternative closure approximations". *J.Chem.Phys.* **97**, 1455–1465.
- Yethiraj, A., Honnell, K. G. y Hall, C. K. (1992). "Monte Carlo calculations of the osmotic second virial coefficient of off-lattice athermal polymers". *Macromolecules* **25**, 3979–3983.

- Yethiraj, A., Curro, J. G., Schweizer, K. S. y McCoy, J. D. (1993). "Microscopic equations of state of polyethylene: Hard-chains". *J.Chem.Phys.* **98**, 1635–1646.
- Zhou, Y. y Stell, G. (1992). "Chemical association in simple models of molecular and ionic fluids. III. the cavity function". *J.Chem.Phys.* **96**, 1507–1515.
- Zhou, Y., Hall, C. y Stell, G. (1995a). "Thermodynamic perturbation theory for fused hard-sphere and hard-disk chain fluids". *J.Chem.Phys.* **103**, 2688–2695.
- Zhou, Y., Smith, S. W. y Hall, C. (1995b). "Linear dependence on chain length for the thermodynamic properties of tangent hard-sphere chains". *Mol.Phys.* **86**, 1157–1172.
- Zhuravlev, N. D. y Siepmann, J. I. (1997). "Exploration of the vapour-liquid phase equilibria and critical points of triacontane isomers". *Fluid Phase Equilibria* **134**, 55–61.
- Zwanzig, R. (1954). *J.Chem.Phys.* **22**, 1420–.